

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-236216**

(43)Date of publication of application : **23.08.2002**

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
G02F 1/1335
G02F 1/13363
G02F 1/1337

(21)Application number : **2001-216062** (71)Applicant : **KONICA CORP**

(22)Date of filing : **17.07.2001** (72)Inventor : **KUZUHARA NORIYASU**
KUBO NOBUO
UMEDA HIRONORI
TASAKA MASAYUKI
TAKIYAMA NOBUYUKI
YAJIMA TAKATOSHI

(30)Priority

Priority number : 2000220538	Priority date : 21.07.2000	Priority country : JP
2000277931	13.09.2000	JP
2000372741	07.12.2000	JP

(54) **OPTICAL COMPENSATION FILM AND POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE WHICH USES THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical compensation film which can easily improve the visual field angle characteristics of a TN type LCD such as a TN-TFT and to provide a polarizing plate and a liquid crystal display device in which the visual field angles are significantly improved by a simple structure by using the above optical compensation film.

SOLUTION: The optical compensation film has an optical anisotropic layer formed by applying a layer containing a liquid crystalline compound on an optically biaxial cellulose ester film supporting body and fixing the alignment of the liquid crystalline compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-236216

(P2002-236216A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0 2 H 0 9 0
1/13363		1/13363	2 H 0 9 1
1/1337	5 0 0	1/1337	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数66 O L (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2001-216062 (P2001-216062)

(22) 出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(31) 優先権主張番号 特願2000-220538 (P2000-220538)

(32) 優先日 平成12年7月21日 (2000.7.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-277931 (P2000-277931)

(32) 優先日 平成12年9月13日 (2000.9.13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-372741 (P2000-372741)

(32) 優先日 平成12年12月7日 (2000.12.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 葛原 憲康

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 久保 伸夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 梅田 博紀

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学補償フィルム、それを用いた偏光板及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明により、TN-TFTなどのTN型LCDの視野角特性を簡単に改善できる光学補償フィルムを提供し、更に、前記光学補償フィルムを用いて、簡単な構成で著しく視野角が改善される偏光板及び液晶表示装置を提供することが出来た。

【解決手段】 光学的に二軸性のセルロースエステルフィルム支持体上に、液晶性化合物を含む層を塗設し、該液晶性化合物の配向を固定化した光学異方層を有することを特徴とする光学補償フィルム。

JP,2002-236216,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION ☐ No Rotation ☐ REVERSAL ☐ RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL

(2)

特開2002-236216

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学的に二軸性のセルロースエステルフィルム支持体上に、液晶性化合物を含む層を塗設し、該液晶性化合物の配向を固定化した光学異方層を有することを特徴とする光学補償フィルム。

【請求項2】 液晶性化合物が棒状の液晶性化合物であり、該液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向とセルロースエステルフィルム面とのなす角の平均値が0度を越え80度未満であることを特徴とする請求項1に記載の光学補償フィルム。

【請求項3】 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向とセルロースエステルフィルム面とのなす角が0度から90度までの間で連続的または段階的に変化していることを特徴とする請求項2に記載の光学補償フィルム。

【請求項4】 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向とセルロースエステルフィルム面とのなす角が実質的に0度であることを特徴とする請求項2に記載の光学補償フィルム。

【請求項5】 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向とセルロースエステルフィルム面とのなす角が実質的に90度であることを特徴とする請求項2に記載の光学補償フィルム。

【請求項6】 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向のセルロースエステルフィルム面内における投影方向が、セルロースエステルフィルムの屈折率が最大値となる方向に対して直交していることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項7】 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向のフィルム面内における投影方向が、セルロースエステルフィルムの屈折率が最大値となる方向に一致することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項8】 少なくとも2層の光学異方層A、Bを有し、該光学異方層Aが棒状の液晶性化合物A、該光学異方層Bが棒状の液晶性化合物Bを含有し、且つ、該液晶性化合物Aの屈折率が最大値となる方向のセルロースエステルフィルム面内における投影方向Aが、該液晶性化合物Bの屈折率が最大値となる方向のフィルム面内における投影方向Bと直交し、該投影方向AまたはBのいずれか一方が、該セルロースエステルフィルムの屈折率が最大値となる方向に一致することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項9】 棒状の液晶性化合物が光学的に正の一軸性であって、光学異方層の面内リターデーション値が10から300nmの範囲内であって、厚さ方向のリターデーション値が15から300nmの範囲内であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項10】 光学的に二軸性のセルロースエステル

2

フィルムの面内リターデーション値が10から300nmの範囲内であって、厚さ方向のリターデーション値が15から300nmの範囲内であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項11】 光学的に二軸性のセルロースエステルフィルムと光学異方層の間に、少なくとも1層の配向層および少なくとも1層の溶出ブロック層を有することを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

10 【請求項12】 溶出ブロック層が水溶性ポリマーを含有することを特徴とする請求項11に記載の光学補償フィルム。

【請求項13】 配向層が光配向層であることを特徴とする請求項10または11に記載の光学補償フィルム。

【請求項14】 光学的に二軸性のセルロースエステルフィルムが流延製膜法により作製され、該流延製膜時における幅手方向の屈折率が最大となるように調整したことを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

20 【請求項15】 透明支持体上に液晶性化合物の配向が固定化された光学異方層を有する光学補償フィルムにおいて、該透明支持体の面内方向のリターデーション値 $\langle R_0 \rangle$ が41～95nmであり、厚さ方向のリターデーション値 $\langle R_z \rangle$ と該リターデーション値 $\langle R_0 \rangle$ とのリターデーション比率 $\langle R_z / R_0 \rangle$ が0.8～1.4の範囲にあり、且つ、 $n_x > n_y > n_z$ であることを特徴とする光学補償フィルム。ここで、 R_0 および R_z は下記式(a)、(b)で定義される透明支持体のリターデーション値を示す。

$$30 \quad (a) \quad R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

$$(b) \quad R_z = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

【式中、 n_x は透明支持体の面内での最大屈折率方向であるx方向、 n_y はx方向に垂直な該支持体面内の方向であるy方向の屈折率である。 n_z は厚み方向での該支持体の屈折率、 d は該支持体の厚み(nm)である。】

【請求項16】 透明支持体上にラビング処理された配向層、及び該配向層に隣接し、且つ、液晶性化合物の配向が固定化された光学異方層を有する光学補償フィルムにおいて、前記リターデーション値 $\langle R_0 \rangle$ が41～95nm、前記リターデーション比率 $\langle R_z / R_0 \rangle$ が0.8～1.4の範囲にあり、且つ、 $n_x > n_y > n_z$ であることを特徴とする光学補償フィルム。

40 【請求項17】 支持体上で、溶媒を含む樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該ウェブ中の該溶媒が残存した状態で前記支持体から前記ウェブを剥離、乾燥しながら延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_y に実質的に等しい屈折率であり、該流延方向に垂直な該支持体面内の方向(幅方向)の屈折率が実質的に n_x に等しい屈折率であることを特徴とする請求項15または16に記載

(3)

特開 2 0 0 2 - 2 3 6 2 1 6

3

4

の光学補償フィルム。

【請求項 1 8】 支持体上で、溶媒を含む樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該ウェブ中の該溶媒が残存した状態で前記支持体から前記ウェブを剥離、乾燥しながら延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_x に実質的に等しい屈折率であり、流延方向に垂直な該支持体面内の方向（幅方向）の屈折率が実質的に n_y に等しい屈折率であることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 1 9】 支持体上で、樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該支持体から該ウェブを剥離、乾燥した後 1 1 0 °C 以上の温度条件下にて延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_y に実質的に等しい屈折率であり、該流延方向に垂直な該支持体面内の方向（幅方向）の屈折率が実質的に n_x に等しい屈折率であることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 2 0】 支持体上で、樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該支持体から該ウェブを剥離、乾燥した後 1 1 0 °C 以上の温度条件下にて延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_x に実質的に等しい屈折率であり、該流延方向に垂直な該支持体面内の方向（幅方向）の屈折率が実質的に n_y に等しい屈折率であることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 2 1】 支持体上で、樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該支持体から該ウェブを剥離、乾燥した後、再度溶媒に接触させて延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_y に実質的に等しい屈折率であり、流延方向に垂直な該支持体面内の方向（幅方向）の屈折率が実質的に n_x に等しい屈折率であることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 2 2】 支持体上で、樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成、該支持体から該ウェブを剥離、乾燥した後再度溶媒に接触させて延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_x に実質的に等しい屈折率であり、該流延方向に垂直な該支持体面内の方向（幅方向）の屈折率が実質的に n_y に等しい屈折率であることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 2 3】 透明支持体がセルロースエステル樹脂を用いて作製されたセルロースエステルフィルム支持体であることを特徴とする請求項 1 5 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 2 4】 セルロースエステル樹脂のアセチル基の置換度が 2 . 5 0 ~ 2 . 8 6 であることを特徴とする請求項 2 3 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 2 5】 アセチル基の置換度が 2 . 4 0 ~ 3 .

10

0 0 であるセルロースエステル樹脂を 2 種以上混合し、且つ、混合後の平均アセチル基置換度が 2 . 5 0 ~ 2 . 8 6 であることを特徴とする請求項 2 3 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 2 6】 アセチル基の置換度が 2 . 6 0 ~ 3 . 0 0 であるセルロースエステル樹脂 A とアセチル基の置換度が 2 . 4 0 以上 2 . 6 0 未満のセルロースエステル樹脂 B とを混合し、且つ、混合後の平均アセチル基置換度が 2 . 5 0 ~ 2 . 8 6 であることを特徴とする請求項 2 3 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 2 7】 セルロースエステル樹脂のアセチル基の置換度を A、プロピオン基の置換度を B としたとき、下記式 (1) 及び (2) を満たすことを特徴とする請求項 2 3 に記載の光学補償フィルム。

(1) $2 . 0 \leq (A + B) \leq 3 . 0$

(2) $A < 2 . 4$

【請求項 2 8】 セルロースエステル樹脂のアセチル基置換度を A、プロピオン基置換度を B としたとき、下記式 (3) 及び (4) を満たすことを特徴とする請求項 2 3 に記載の光学補償フィルム。

(3) $2 . 4 \leq (A + B) \leq 2 . 8$

(4) $1 . 4 \leq A \leq 2 . 0$

【請求項 2 9】 透明支持体を構成する樹脂が、可塑剤を 2 ~ 1 5 質量%、紫外線吸収剤を 0 . 0 1 ~ 3 質量% 含有することを特徴とする請求項 1 5 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 3 0】 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体であることを特徴とする請求項 2 9 に記載の光学補償フィルム。

30

【請求項 3 1】 液晶性化合物が正の複屈折性を示す高分子液晶であり、且つ、該液晶性化合物のガラス転移温度以上に加熱処理して配向させた後、該液晶性化合物の温度を該ガラス転移温度以下に調整して、該液晶性化合物の配向を固定化することを特徴とする請求項 1 5 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 3 2】 液晶性化合物が正の複屈折性を示す重合性低分子液晶であり、且つ、配向処理を該液晶性化合物の液晶転移温度以上の温度で行った後、該液晶性化合物の配向を活性線照射により固定化したことを特徴とする請求項 1 5 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

40

【請求項 3 3】 活性線が紫外線であり、且つ、紫外線開始剤を併用して液晶性化合物の固定化を行うことを特徴とする請求項 3 2 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 3 4】 液晶性化合物と有機溶媒を含む溶液を調製し、該溶液を塗布乾燥し、光学異方層を作製することを特徴とする請求項 1 5 ~ 3 3 のいずれか 1 項に記載の光学補償フィルム。

【請求項 3 5】 光学異方層が、セルロースエステルフィルム支持体面に対する光学異方層の平均傾斜角度が 1

(4)

特開2002-236216

5

6

5°以上50°以下であることを特徴とする請求項15～34のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項36】 光学異方層中の液晶性化合物の傾斜角度が厚さ方向に対して配向層側から増加または減少することを特徴とする請求項35に記載の光学補償フィルム。

【請求項37】 光学異方層の最大屈折率方向をセルロースエステルフィルム支持体面に投影した方向が、該セルロースエステルフィルム支持体のn_y方向と実質的に等しいことを特徴とする請求項13～34のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項38】 セルロースエステルフィルム支持体と配向層との間に溶出ブロック層を少なくとも1層設けることを特徴とする請求項14～35のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項39】 透明支持体上にプラズマ処理または有機酸基含有ポリマーの塗設を行い、次いで、30質量%以上の水と少なくとも1種の有機溶媒を含む混合溶媒に溶解したノニオン性ポリマーを含有する塗布液を用いて溶出ブロック層が塗設されたことを特徴とする請求項36に記載の光学補償フィルム。

【請求項40】 溶出ブロック層が活性線硬化樹脂で構成され、該硬化樹脂を活性線の照射により硬化させたことを特徴とする請求項36に記載の光学補償フィルム。

【請求項41】 請求項1～40のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを貼合してなる偏光板。

【請求項42】 長尺ロールとして作製されたことを特徴とする請求項17、19及び21のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項43】 透明支持体がセルロースエステル樹脂を用いて作製されたセルロースエステルフィルム支持体であることを特徴とする請求項42に記載の光学補償フィルム。

【請求項44】 セルロースエステル樹脂のアセチル基の置換度が2.50～2.86であることを特徴とする請求項43に記載の光学補償フィルム。

【請求項45】 アセチル基の置換度が2.40～3.00であるセルロースエステル樹脂を2種以上混合し、且つ、混合後の平均アセチル基置換度が2.50～2.86であることを特徴とする請求項43に記載の光学補償フィルム。

【請求項46】 アセチル基の置換度が2.60～3.00であるセルロースエステル樹脂Aとアセチル基の置換度が2.40以上2.60未満のセルロースエステル樹脂Bとを混合し、且つ、混合後の平均アセチル基置換度が2.50～2.86であることを特徴とする請求項43に記載の光学補償フィルム。

【請求項47】 セルロースエステル樹脂のアセチル基の置換度をA、プロピオン基の置換度をBとしたとき、前記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とする

請求項43に記載の光学補償フィルム。

【請求項48】 セルロースエステル樹脂のアセチル基置換度をA、プロピオン基置換度をBとしたとき、前記式(3)及び(4)を満たすことを特徴とする請求項43に記載の光学補償フィルム。

【請求項49】 透明支持体を構成する樹脂が、可塑剤を2～15質量%、紫外線吸収剤を0.01～3質量%含有することを特徴とする請求項42～48のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項50】 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体であることを特徴とする請求項49に記載の光学補償フィルム。

【請求項51】 液晶性化合物が正の複屈折性を示す高分子液晶であり、且つ、該液晶性化合物のガラス転移温度以上に加熱処理して配向させた後、該液晶性化合物の温度を該ガラス転移温度以下に調整して、該液晶性化合物の配向を固定化することを特徴とする請求項42～50のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項52】 液晶性化合物が正の複屈折性を示す重合性低分子液晶であり、且つ、配向処理を該液晶性化合物の液晶転移温度以上の温度で行った後、該液晶性化合物の配向を活性線照射により固定化したことを特徴とする請求項42～51のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項53】 活性線が紫外線であり、且つ、紫外線開始剤を併用して液晶性化合物の固定化を行うことを特徴とする請求項52に記載の光学補償フィルム。

【請求項54】 液晶性化合物と有機溶媒を含む溶液を調製し、該溶液を塗布乾燥し、光学異方層を作製することを特徴とする請求項40、42～53のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項55】 光学異方層が、セルロースエステルフィルム支持体面に対する光学異方層の平均傾斜角度が15°以上50°以下であることを特徴とする請求項40、42～54のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項56】 光学異方層中の液晶性化合物の傾斜角度が厚さ方向に対して配向層側から増加または減少することを特徴とする請求項55に記載の光学補償フィルム。

【請求項57】 光学異方層の最大屈折率方向をセルロースエステルフィルム支持体面に投影した方向が、該セルロースエステルフィルム支持体のn_y方向と実質的に等しいことを特徴とする請求項40、42～56のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項58】 セルロースエステルフィルム支持体と配向層との間に溶出ブロック層を少なくとも1層設けることを特徴とする請求項40、42～57のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【請求項59】 透明支持体上にプラズマ処理または有

(5)

特開2002-236216

7

8

機敏基含有ポリマーの塗設を行い、次いで、30質量%以上の水と少なくとも1種の有機溶媒を含む混合溶媒に溶解したノニオン性ポリマーを含有する塗布液を用いて溶出ブロック層が塗設されたことを特徴とする請求項58に記載の光学補償フィルム。

【請求項60】 溶出ブロック層が活性線硬化樹脂で構成され、該硬化樹脂を活性線の照射により硬化させたことを特徴とする請求項58に記載の光学補償フィルム。

【請求項61】 請求項42～60のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを貼合してなる偏光板。

【請求項62】 透明支持体と偏光板の間に、液晶性化合物の配向が固定化された層（光学異方層ともいう）が配置され、該透明支持体と該偏光板が貼合されたことを特徴とする請求項61に記載の偏光板。

【請求項63】 請求項41、61及び62のいずれか1項に記載の偏光板を有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項64】 液晶表示装置が、電極を備えた一対の透明基板とネマティック液晶で構成される駆動用液晶セルで構成され、該透明基板の上下に配置された上側偏光子と下側偏光子を備えたツイステッドネマティック型液晶表示装置であり、該基板と上側もしくは下側偏光子板のどちらか一方の間、または前記透明基板と上側および下側偏光子との各々の間に請求項15～40のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを少なくとも1枚有することを特徴とするツイステッドネマティック型液晶表示装置。

【請求項65】 液晶セルに最も近い基板に光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体面が接触する方向に該液晶セルの上側および下側に各々1枚ずつ該光学補償フィルムを貼合し、且つ、前記光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体の最大屈折率方向が前記液晶セルに最も近い基板のラビング方向と実質的に直交した方向に貼合されていることを特徴とする請求項64に記載のツイステッドネマティック型液晶表示装置。

【請求項66】 光学異方層中の液晶性化合物の配向が固定化され、形成された光学異方性分子の平均チルト角と液晶セルの透明基板に最も近い位置にある、該液晶セル中の液晶分子のチルト角とが下記の条件(1)を満たすことを特徴とする請求項64に記載のツイステッドネマティック型液晶表示装置。条件(1)：前記光学異方性分子の配向方向と前記透明基板のラビング方向とを含む断面を設定し、該断面上の前記光学異方性分子と前記液晶分子とを各々、観察したとき、前記光学異方性分子の平均チルト角が 0° を越え 80° 未満であり、前記液晶分子のチルト角が $0 \sim 90^\circ$ の範囲であり、且つ、前記光学異方性分子を通過する線分Aと前記液晶分子を通過する線分Bとのなす角度が 0° を越え、 170° 未満である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光学補償フィルム、それを用いた偏光板及び液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】現在では、パーソナルコンピュータのマルチメディア化が進み、ラップトップ型パーソナルコンピュータに於いても、カラー表示が一般的になってきた。前記のラップトップ型コンピュータでは、STN液晶ディスプレイやTFT液晶ディスプレイが主に使用されている。また、近年、液晶ディスプレイは大型化が進み、視野角特性の高度な改善が求められている。それゆえ、従来より高度な補償性能を有する光学補償フィルム（光学異方体ともいう）が要望されている。

【0003】STN液晶ディスプレイは、複屈折モードを利用した表示素子であるため、液晶で生じる位相差により着色し、白黒表示やカラー表示が不可能であるという大きな問題があった。このような問題を解決するために、D-STN方式（補償用液晶セルを用いる方式）が試みられたが、この方式では、液晶ディスプレイの特徴である「薄くて、軽い」という点で、時代の要求と逆行しており、補償用液晶セルの製造にも、高い精度が要求され、歩留りが悪いという問題があった。

【0004】これらの問題を解決する方法として、各程の提案がなされ、例えば、特開昭63-149624号には、延伸樹脂フィルムを用いるF-STN方式が提案され、又、特開平3-87720号、特開平4-333019号には、D-STN方式の補償性能を維持して、その質量と肉厚を軽減する目的で、液晶性高分子をわじれ配向させたフィルムを使って色補償を行う方法が提案されている。この液晶ディスプレイの位相差補償板は、透光性基板とこの基板の上に形成された配向膜、及び、この配向膜の上にわじれ配向状態に固定した液晶高分子層とから構成されている。

【0005】さらに、最近では、TFT-TN液晶ディスプレイの視野角補償として、特開平7-191217号に開示されているように、ディスコチック液晶のフィルムを液晶セルの上面と下面に配置して、液晶セルの視野角特性を改善する試みがなされている。該TN型液晶ディスプレイ用補償フィルムは、上述の特開平3-87720号、特開平4-333019号に記載されている液晶ディスプレイの位相差補償板と同様に、光学的には等方性の樹脂フィルム上に液晶性化合物が配向した光学異方層で構成されている。

【0006】従来、液晶表示装置の視野角拡大のために用いられる光学補償フィルムとして、下記のような3種の構成が試みられており、各々、有効な方法として提案されている。

【0007】(1)上記記載の負の1軸性を有する化合物であるディスコチック液晶性化合物を支持体上に担

9

持させる方法

(2) 正の光学異方性を有するネマティック型高分子液晶性化合物を深さ方向に液晶分子のプレチルト角が変化するハイブリッド配向をさせたものを支持体上に担持させる方法

(3) 正の光学異方性を有するネマティック型液晶性化合物を支持体上に2層構成にして各々の層の配向方向を略90°とすることにより擬似的に負の1軸性類似の光学特性を付与させる方法

しかしながら、上記記載の構成の各々が、下記のような問題点を有している。

【0008】上記(1)に記載の方法では、TNモードの液晶パネルに適用する場合に斜め方向から見た場合の画面が青色く着色するというディスコティック液晶性化合物特有の欠点が発現する。

【0009】上記(2)に記載の方法では、液晶発現温度が高く、TAC(セルローストリアセート)のような等方性の透明支持体上で液晶の配向を固定出来ず、必ず、一度別の支持体上で配向固定後、TACのような支持体に転写する必要があり、工程が煩雑化、且つ、極めて生産性が低下してしまう。

【0010】上記(3)に記載の方法の一例として、例えば、特開平8-15681号には、棒状の正の1軸性低分子液晶性化合物を用いた光学異方層として、配向能を有する配向層を介して配向させた棒状の正の1軸性低分子液晶性化合物からなる層を形成し、固定化して、この層のさらに上に再度配向能をもつ配向層を介して再び配向させた棒状の正の1軸性低分子液晶性化合物からなる層を形成し固定化する4層構成の光学異方層が開示されている。この場合、2つの液晶層の平面内に投影される配向方向を例えば90度ずらして与えることにより擬似的に円盤状に近い特性を与えることが可能となる。

【0011】よって、上記(3)に記載の方法は、ディスコティック液晶性化合物の場合と異なり着色の問題がないので、発色再現性が重視される液晶TV(テレビ)などの用途においては極めて有利な特徴を有している。

【0012】しかしながら、この方法は、ディスコティック液晶性化合物において1層で達成していたものをあえて2層の液晶層で達成するものであり、いかにも効率が悪い。

【0013】さらに、これらの方法はいずれもより根本的な、共通する問題点を有している。すなわち、これらの方式によれば、光学補償能を得るためには実質的には必ず液晶パネルのそれぞれ両面に配置しなければならないと言う点である。このことは、簡便とされる光学補償フィルムによる視野角改善の方式においても非常にコスト高となっていることを意味する。これらの方式では、一枚のみをもちいるときには必ず左右の対称性が著しく崩れて視野角特性が非対称になる。また、配置する際に例えば光学補償フィルムの面内の配向方向軸を45°回

(6)

特開2002-236216

10

転させてずらして貼合しても対称性が改善される場合があったとしても視野角特性は改善しない。このように、ただ1枚の光学補償フィルムで2枚の場合と同等またはそれ以上に視野角特性を改善する方法は未だ存在しなかった。また、IPS(簡電界モード)、VA(垂直配向モード)に匹敵するほど視野角特性の改善された光学補償フィルムの例はまだ、得られていなかった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、TN-TFTなどのTN型LCDの視野角特性、すなわち、斜め方向から見た場合の画面のコントラスト、着色、明暗の反転現象を簡便に改善できる光学補償フィルムの提供であり、更に、前記光学補償フィルムを用いて、簡単な構成で著しく視野角が改善される偏光板及び液晶表示装置を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は下記の項目1〜66によって達成された。

【0016】1. 光学的に二軸性のセルロースエステルフィルム支持体上に、液晶性化合物を含む層を塗設し、該液晶性化合物の配向を固定化した光学異方層を有することを特徴とする光学補償フィルム。

【0017】2. 液晶性化合物が棒状の液晶性化合物であり、該液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向とセルロースエステルフィルム面とのなす角の平均値が0度を越え80度未満であることを特徴とする前記1に記載の光学補償フィルム。

【0018】3. 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向とセルロースエステルフィルム面とのなす角が0度から90度までの間で連続的または段階的に変化していることを特徴とする前記2に記載の光学補償フィルム。

【0019】4. 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向とセルロースエステルフィルム面とのなす角が実質的に0度であることを特徴とする前記2に記載の光学補償フィルム。

【0020】5. 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向とセルロースエステルフィルム面とのなす角が実質的に90度であることを特徴とする前記2に記載の光学補償フィルム。

【0021】6. 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向のセルロースエステルフィルム面内における投影方向が、セルロースエステルフィルムの屈折率が最大値となる方向に対して直交していることを特徴とする前記1〜5のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0022】7. 棒状の液晶性化合物の屈折率が最大値となる方向のフィルム面内における投影方向が、セルロースエステルフィルムの屈折率が最大値となる方向に一致することを特徴とする前記1〜5のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

(7)

特開2002-236216

11

【0023】8. 少なくとも2層の光学異方層A、Bを有し、該光学異方層Aが棒状の液晶性化合物A、該光学異方層Bが棒状の液晶性化合物Bを含有し、且つ、該液晶性化合物Aの屈折率が最大値となる方向のセルロースエステルフィルム面内における投影方向Aが、該液晶性化合物Bの屈折率が最大値となる方向のフィルム面内における投影方向Bと直交し、該投影方向AまたはBのいずれか一方が、該セルロースエステルフィルムの屈折率が最大値となる方向に一致することを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0024】9. 棒状の液晶性化合物が光学的に正の一軸性であって、光学異方層の面内リターデーション値が10から300nmの範囲内であって、厚さ方向のリターデーション値が15から300nmの範囲内であることを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0025】10. 光学的に二軸性のセルロースエステルフィルムの面内リターデーション値が10から300nmの範囲内であって、厚さ方向のリターデーション値が15から300nmの範囲内であることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0026】11. 光学的に二軸性のセルロースエステルフィルムと光学異方層の間に、少なくとも1層の配向層および少なくとも1層の溶出ブロック層を有することを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0027】12. 溶出ブロック層が水溶性ポリマーを含有することを特徴とする前記11に記載の光学補償フィルム。

【0028】13. 配向層が光配向層であることを特徴とする前記10または11に記載の光学補償フィルム。

【0029】14. 光学的に二軸性のセルロースエステルフィルムが流延製膜法により作製され、該流延製膜時における幅手方向の屈折率が最大となるように調整したことを特徴とする前記1～13のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0030】15. 透明支持体上に液晶性化合物の配向が固定化された光学異方層を有する光学補償フィルムにおいて、該透明支持体の面内方向のリターデーション値(R_e)が41～95nmであり、厚さ方向のリターデーション値(R_t)と該リターデーション値(R_e)とのリターデーション比率(R_t/R_e)が0.8～1.4の範囲にあり、且つ、 $n_x > n_y > n_z$ であることを特徴とする光学補償フィルム。

【0031】ここで、 R_e および R_t は前記式(a)、(b)で定義される透明支持体のリターデーション値を示す。

【0032】16. 透明支持体上にラビング処理された配向層、及び該配向層に隣接し、且つ、液晶性化合物の配向が固定化された光学異方層を有する光学補償フィルム

12

ムにおいて、前記リターデーション値(R_e)が41～95nm、前記リターデーション比率(R_t/R_e)が0.8～1.4の範囲にあり、且つ、 $n_x > n_y > n_z$ であることを特徴とする光学補償フィルム。

【0033】17. 支持体上で、溶媒を含む樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該ウェブ中の該溶媒が残存した状態で前記支持体から前記ウェブを剥離、乾燥しながら延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_y に実質的に等しい屈折率であり、該流延方向に垂直な該支持体面内の方向(幅方向)の屈折率が実質的に n_x に等しい屈折率であることを特徴とする前記15または16に記載の光学補償フィルム。

【0034】18. 支持体上で、溶媒を含む樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該ウェブ中の該溶媒が残存した状態で前記支持体から前記ウェブを剥離、乾燥しながら延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_x に実質的に等しい屈折率であり、流延方向に垂直な該支持体面内の方向(幅方向)の屈折率が実質的に n_y に等しい屈折率であることを特徴とする前記15または16に記載の光学補償フィルム。

【0035】19. 支持体上で、樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該支持体から該ウェブを剥離、乾燥した後110℃以上の温度条件下にて延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_y に実質的に等しい屈折率であり、該流延方向に垂直な該支持体面内の方向(幅方向)の屈折率が実質的に n_x に等しい屈折率であることを特徴とする前記15または16に記載の光学補償フィルム。

【0036】20. 支持体上で、樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該支持体から該ウェブを剥離、乾燥した後110℃以上の温度条件下にて延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_x に実質的に等しい屈折率であり、該流延方向に垂直な該支持体面内の方向(幅方向)の屈折率が実質的に n_y に等しい屈折率であることを特徴とする前記15または16に記載の光学補償フィルム。

【0037】21. 支持体上で、樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成し、該支持体から該ウェブを剥離、乾燥した後、再度溶媒に接触させて延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折率が n_y に実質的に等しい屈折率であり、流延方向に垂直な該支持体面内の方向(幅方向)の屈折率が実質的に n_x に等しい屈折率であることを特徴とする前記15または16に記載の光学補償フィルム。

【0038】22. 支持体上で、樹脂溶液を流延製膜してウェブを形成、該支持体から該ウェブを剥離、乾燥した後再度溶媒に接触させて延伸することによって透明支持体が作製され、且つ、該透明支持体の流延方向の屈折

(8)

特開2002-236216

13

率が n_x に実質的に等しい屈折率であり、該液晶方向に垂直な該支持体面内の方向（幅方向）の屈折率が実質的に n_y に等しい屈折率であることを特徴とする前記15または16に記載の光学補償フィルム。

【0039】23. 透明支持体がセルロースエステル樹脂を用いて作製されたセルロースエステルフィルム支持体であることを特徴とする前記15～22のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0040】24. セルロースエステル樹脂のアセチル基の置換度が2.50～2.86であることを特徴とする前記23に記載の光学補償フィルム。

【0041】25. アセチル基の置換度が2.40～3.00であるセルロースエステル樹脂を2種以上混合し、且つ、混合後の平均アセチル基置換度が2.50～2.86であることを特徴とする前記23に記載の光学補償フィルム。

【0042】26. アセチル基の置換度が2.60～3.00であるセルロースエステル樹脂Aとアセチル基の置換度が2.40以上2.60未満のセルロースエステル樹脂Bとを混合し、且つ、混合後の平均アセチル基置換度が2.50～2.86であることを特徴とする前記23に記載の光学補償フィルム。

【0043】27. セルロースエステル樹脂のアセチル基の置換度をA、プロピオニル基の置換度をBとしたとき、前記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とする前記23に記載の光学補償フィルム。

【0044】28. セルロースエステル樹脂のアセチル基置換度をA、プロピオニル基置換度をBとしたとき、前記式(3)及び(4)を満たすことを特徴とする前記23に記載の光学補償フィルム。

【0045】29. 透明支持体を構成する樹脂が、可塑性剤を2～15質量%、紫外線吸収剤を0.01～3質量%含有することを特徴とする前記15～28のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0046】30. 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体であることを特徴とする前記29に記載の光学補償フィルム。

【0047】31. 液晶性化合物が正の複屈折性を示す高分子液晶であり、且つ、該液晶性化合物のガラス転移温度以上に加熱処理して配向させた後、該液晶性化合物の温度を該ガラス転移温度以下に調整して、該液晶性化合物の配向を固定化することを特徴とする前記15～30のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0048】32. 液晶性化合物が正の複屈折性を示す重合性低分子液晶であり、且つ、配向処理を該液晶性化合物の液晶転移温度以上の温度で行った後、該液晶性化合物の配向を活性線照射により固定化したことを特徴とする前記15～30のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0049】33. 活性線が紫外線であり、且つ、紫外

14

線開始剤を併用して液晶性化合物の固定化を行うことを特徴とする前記32に記載の光学補償フィルム。

【0050】34. 液晶性化合物と有機溶媒を含む溶液を調製し、該溶液を塗布乾燥し、光学異方層を作製することを特徴とする前記15～33のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0051】35. 光学異方層が、セルロースエステルフィルム支持体面に対する光学異方層の平均傾斜角度が15°以上50°以下であることを特徴とする前記15～34のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0052】36. 光学異方層中の液晶性化合物の傾斜角度が厚さ方向に対して配向層側から増加または減少することを特徴とする前記35に記載の光学補償フィルム。

【0053】37. 光学異方層の最大屈折率方向をセルロースエステルフィルム支持体面に投影した方向が、該セルロースエステルフィルム支持体の n_y 方向と実質的に等しいことを特徴とする前記13～34のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0054】38. セルロースエステルフィルム支持体と配向層との間に溶出ブロック層を少なくとも1層設けることを特徴とする前記14～35のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0055】39. 透明支持体上にプラズマ処理または有機酸基含有ポリマーの塗設を行い、次いで、30質量%以上の水と少なくとも1種の有機溶媒を含む混合溶媒に溶解したノニオン性ポリマーを含有する塗布液を用いて溶出ブロック層が塗設されたことを特徴とする前記36に記載の光学補償フィルム。

【0056】40. 溶出ブロック層が活性線硬化樹脂で構成され、該硬化樹脂を活性線の照射により硬化させたことを特徴とする前記36に記載の光学補償フィルム。

【0057】41. 前記1～40のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを貼合してなる偏光板。

【0058】42. 長尺ロールとして作製されたことを特徴とする前記17、19及び21のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0059】43. 透明支持体がセルロースエステル樹脂を用いて作製されたセルロースエステルフィルム支持体であることを特徴とする前記42に記載の光学補償フィルム。

【0060】44. セルロースエステル樹脂のアセチル基の置換度が2.50～2.86であることを特徴とする前記43に記載の光学補償フィルム。

【0061】45. アセチル基の置換度が2.40～3.00であるセルロースエステル樹脂を2種以上混合し、且つ、混合後の平均アセチル基置換度が2.50～2.86であることを特徴とする前記43に記載の光学補償フィルム。

【0062】46. アセチル基の置換度が2.60～

15

3. ①①であるセルロースエステル樹脂Aとアセチル基の置換度が2.40以上2.60未満のセルロースエステル樹脂Bとを混合し、且つ、混合後の平均アセチル基置換度が2.50～2.86であることを特徴とする前記43に記載の光学補償フィルム。

【0063】47. セルロースエステル樹脂のアセチル基の置換度をA、プロピオニル基の置換度をBとしたとき、前記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とする前記43に記載の光学補償フィルム。

【0064】48. セルロースエステル樹脂のアセチル基置換度をA、プロピオニル基置換度をBとしたとき、前記式(3)及び(4)を満たすことを特徴とする前記43に記載の光学補償フィルム。

【0065】49. 透明支持体を構成する樹脂が、可塑性を2～15質量%、紫外線吸収剤を①、①1～3質量%含有することを特徴とする前記42～48のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0066】50. 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体であることを特徴とする前記49に記載の光学補償フィルム。

【0067】51. 液晶性化合物が正の複屈折性を示す高分子液晶であり、且つ、該液晶性化合物のガラス転移温度以上に加熱処理して配向させた後、該液晶性化合物の温度を該ガラス転移温度以下に調整して、該液晶性化合物の配向を固定化することを特徴とする前記42～50のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0068】52. 液晶性化合物が正の複屈折性を示す重合性低分子液晶であり、且つ、配向処理を該液晶性化合物の液晶転移温度以上の温度で行った後、該液晶性化合物の配向を活性線照射により固定化したことを特徴とする前記42～51のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0069】53. 活性線が紫外線であり、且つ、紫外線開始剤を併用して液晶性化合物の固定化を行うことを特徴とする前記52に記載の光学補償フィルム。

【0070】54. 液晶性化合物と有機溶媒を含む溶液を調製し、該溶液を塗布乾燥し、光学異方層を作製することを特徴とする前記40、42～53のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0071】55. 光学異方層が、セルロースエステルフィルム支持体面に対する光学異方層の平均傾斜角度が15°以上50°以下であることを特徴とする前記40、42～54のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0072】56. 光学異方層中の液晶性化合物の傾斜角度が厚さ方向に対して配向層側から増加または減少することを特徴とする前記55に記載の光学補償フィルム。

【0073】57. 光学異方層の最大屈折率方向をセルロースエステルフィルム支持体面に投影した方向が、該

(9)

特開2002-236216

16

セルロースエステルフィルム支持体のn_y方向と実質的に等しいことを特徴とする前記40、42～56のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0074】58. セルロースエステルフィルム支持体と配向層との間に溶出ブロック層を少なくとも1層設けることを特徴とする前記40、42～57のいずれか1項に記載の光学補償フィルム。

【0075】59. 透明支持体上にプラズマ処理または有機酸基含有ポリマーの塗設を行い、次いで、30質量%以上の水と少なくとも1種の有機溶媒を含む混合溶媒に溶解したノニオン性ポリマーを含有する塗布液を用いて溶出ブロック層が塗設されたことを特徴とする前記58に記載の光学補償フィルム。

【0076】60. 溶出ブロック層が活性線硬化樹脂で構成され、該硬化樹脂を活性線の照射により硬化させたことを特徴とする前記58に記載の光学補償フィルム。

【0077】61. 前記42～60のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを貼合してなる偏光板。

【0078】62. 透明支持体と偏光板の間に、液晶性化合物の配向が固定化された層（光学異方層ともいう）が配置され、該透明支持体と該偏光板が貼合されたことを特徴とする前記61に記載の偏光板。

【0079】63. 前記41、61及び62のいずれか1項に記載の偏光板を有することを特徴とする液晶表示装置。

【0080】64. 液晶表示装置が、電極を備えた一対の透明基板とネマティック液晶で構成される駆動用液晶セルで構成され、該透明基板の上下に配置された上側偏光子と下側偏光子を備えたツイステッドネマティック型液晶表示装置であり、該基板と上側もしくは下側偏光子板のどちらか一方の間、または前記透明基板と上側および下側偏光子との各々の間に前記15～40のいずれか1項に記載の光学補償フィルムを少なくとも1枚有することを特徴とするツイステッドネマティック型液晶表示装置。

【0081】65. 液晶セルに最も近い基板に光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体面が接触する方向に該液晶セルの上側および下側に各々1枚ずつ該光学補償フィルムを貼合し、且つ、前記光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体の最大屈折率方向が前記液晶セルに最も近い基板のラビング方向と実質的に直交した方向に貼合されていることを特徴とする前記64に記載のツイステッドネマティック型液晶表示装置。

【0082】66. 光学異方層中の液晶性化合物の配向が固定化され、形成された光学異方性分子の平均チルト角と液晶セルの透明基板に最も近い位置にある、該液晶セル中の液晶分子のチルト角とが下記の条件(1)を満たすことを特徴とする前記64に記載のツイステッドネマティック型液晶表示装置。

50

(10)

特開2002-236216

17

【0083】条件(1)：前記光学異方性分子の配向方向と前記透明基板のラビング方向とを含む断面を設定し、該断面上の前記光学異方性分子と前記液晶分子とを各々、観察したとき、前記光学異方性分子の平均チルト角が 0° を越え 80° 未満であり、前記液晶分子のチルト角が $0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲であり、且つ、前記光学異方性分子を通過する線分Aと前記液晶分子を通過する線分Bとのなす角度が 0° を越え、 170° 未満である。

【0084】以下、本発明を詳細に説明する。請求項1～14に記載の光学補償フィルムについて説明する。

【0085】従来の光学補償フィルムを用いる場合、液晶セルの両面に光学補償フィルムを配置することにより初めて実用に耐える光学補償能が得られていたのが現状であった。しかるに、今回本発明者らは、請求項1～14のいずれか1項に記載の構成を有する光学補償フィルムを用いることにより、驚くべきことになった1枚の光学補償フィルムを液晶セルと偏光板の間に片面側だけに配置するのみで、極めて優れた光学補償能が得られることを見出した。

【0086】本発明の光学補償フィルムは、斜め方向から見た場合のコントラストが高く、また、いわゆる視野角が広いだけでなく、斜め方向から見た場合の画面の着色もなく、反転領域も狭くなるなど優れた光学補償能を示すことが判った。

【0087】更に、液晶セル1枚に対して1枚しか使用しなくても十分な光学補償能を示す本発明の光学補償フィルムは、液晶表示装置を作製するにあたり、従来品の2倍量の液晶セルに対して供給できるため、コストを半分にすることが可能となる。

【0088】また、偏光板の作製においては、通常表面側（観察者側）と液晶セルの背面側とは表面加工状態がことなり、例えば表面側ではAG（アンチグレア）などの処理がなされた特殊な偏光板が用いられている。この場合、表面側の偏光板と裏面側の偏光板は異なる種類となるため、それぞれに光学補償フィルムを貼合したものを調製せざるを得ず、さらには、表面加工済み偏光板との貼合過程で異音が発生すると、その表面加工済みの偏光板を廃棄せざるを得ないなど、コスト高にならざるをえなかった。

【0089】また、セルロースエステルフィルム1枚で光学補償フィルムを作製できるということは、当該光学補償フィルムに起因する光透過率の低下を最大半分程度まで低減することが可能になる等、実用上大きなメリットがある。

【0090】本発明は、1枚だけで実用的に十分な光学補償能を有する光学補償フィルム、該光学補償フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置の提供を可能にしたものであり、更に詳しくは、ねじれネマティック（TN）型の液晶特有の視野角によるコントラストの変化、特にフルカラー表示ディスプレイとして用いられるアクティ

18

ブマトリックス型TN型液晶表示装置の表示の視野角依存性を改善したものである。

【0091】本発明に係る光学的に二軸性のセルロースエステルフィルム支持体について説明する。

【0092】本発明の光学補償フィルムは、光学的に二軸性のセルロースエステルを支持体として用いるが、そのような光学特性は、通常セルロースエステルを流延により製造する過程で一定の方向に張力を付与することにより得ることができる。例えば、セルロースエステルフィルムを流延後に残留溶媒が存在する条件下で延伸などの操作を行うことが特に効果的である。

【0093】セルロースエステルとしては、セルローストリアセテートを用いることが好ましいが、更に、一定以上の光学補償性能を得るためには、特定の置換基、すなわちアセチル基およびプロピオン基を有する低級脂肪酸セルロースエステルを用いることが極めて効果的である。

【0094】本発明に係るセルロースエステルフィルム作製に用いられるセルロースエステルは、炭素数2～4のアシル基を置換基として有しており、前記式(1)及び(2)を同時に満足するものが好ましい。

【0095】更に、本発明においては、前記式(3)及び(4)を同時に満たすセルロースエステルフィルムが好ましく用いられる。

【0096】これらのアシル基は、グルコース単位の2位、3位、6位に平均的に置換していても良いし、例えば6位に高い比率で置換するなどの分布を持った置換がなされていても良い。

【0097】ここで、置換度とは所謂、結合脂肪酸置換の百分率をいい、ASTM-D817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従い算出される数値である。アシル基の置換度の測定法はASTM-D817-96に従って測定できる。

【0098】アセチル基と炭素数3～4個のアシル基の置換度が上記の範囲にあることで、長波長ほど位相差が大きくなる特性があり、かつ、良好な水分率や水バリア性を備えたセルロースエステルフィルム支持体を得ることができるのである。

【0099】特に、アセチル基の平均置換度が2.0未満であると延伸時の位相差のばらつきが少ないため特に好ましい。

【0100】また、機械的強度に優れた光学補償フィルムを得る観点から、本発明に用いられるセルロースエステルの粘度平均重合度（重合度）は、200以上700以下が好ましく、特に、250以上500以下のものが好ましい。

【0101】上記記載の粘度平均重合度（DP）は、以下の方法により求められる。

《粘度平均重合度（DP）の測定》乾燥したセルロース

(11)

特開2002-236216

19

29

エステル0.2gを精秤し、メチレンクロライドとエタノールの混合溶媒（質量比9：1）100mlに溶解する。これをオストワルド粘度計にて、25℃で落下秒数を測定し、重合度を以下の式によって求める。

$$[\eta]_{rel} = T/T_s [n] = (\ln n_{rel}) / CDP = [\eta] / Km$$

ここで、Tは測定試料の落下秒数、T_sは溶媒の落下秒数、Cはセルロースエステルの濃度（g/l）、Km = 6 × 10⁻⁴である。

【0103】視野角拡大効果をより好ましく得る観点から、本発明に係るセルロースエステルフィルムにおいては、式（1）で定義される関係を有することが好ましい。

【0104】式（1） $(nx + ny) / 2 - nz > 0$
また、本発明に使用される二軸性のセルロースエステル支持体は光学的に二軸性であれば視野角改善効果は認められるが、好適な条件は、厚さ方向のリターデーション値R_z値、面内リターデーション値R_x値により規定することが可能であり、これらの値を適切に制御することにより視野角拡大効果を著しく改善することができる。具体的制御方法としては、後述の延伸方法などを用いることができる。

【0105】厚さ方向のリターデーション値R_zについては、下記式（II）で定義されるリターデーション値（R_z値）が15～300nmであることが好ましく、更に好ましくは、60～250nmである。

【0106】

$$\text{式 (II)} \quad ((nx + ny) / 2 - nz) \times d$$

ここにおいて、nx、nyはセルロースエステルフィルムの面内でのx方向、y方向の屈折率であり、nzは厚み方向でのフィルムの屈折率、dはフィルムの厚み（nm）である。

【0107】また、面内方向のリターデーション値R_xについては、下記式で表される。

$$R_x = (N_x - N_y) \times d$$

ここにおいて、dはフィルムの厚み（nm）である。

【0108】本発明においては、R_zは、10～300nmの範囲にあることが好ましく、更に好ましくは40～150nmである。

【0109】上記記載のリターデーション値、R_z、R_xの測定には、自動複屈折計KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて、23℃、5.5%RHの環境下で、波長が590nmにおいて、3次元屈折率測定を行い、屈折率nx、ny、nzを求めることにより得られる。

【0110】本発明に係る光学的に二軸性のセルロースエステルフィルムは、光透過率が80%以上の透明支持体であることが好ましい。また、本発明に係るセルロースエステルフィルム支持体は、その厚さが30～150μmのものが好ましい。

【0111】本発明に用いられる、セルロースの混合脂肪酸エステルは、アシル化剤として酸無水物や酸塩化物を用いて合成できる。アシル化剤が酸無水物である場合は、反応溶媒として有機酸（例、酢酸）や塩化メチレンが使用される。触媒としては、硫酸のような酸性触媒が用いられる。アシル化剤が酸塩化物である場合は、触媒として塩基性化合物が用いられる。工業的に最も一般的な合成方法では、セルロースをアセチル基およびプロピオニル基に対応する有機酸（酢酸、プロピオン酸）またはそれらの酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸）を含む混合有機酸成分でエステル化してセルロースエステルを合成する。アセチル化剤とプロピオニル化剤の使用量は、合成するエステルが前述した置換度の範囲となるように調整する。反応溶媒の使用量は、セルロース100質量部に対して、100～1000質量部であることが好ましく、200～600質量部であることがさらに好ましい。酸性触媒の試料量は、セルロース100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましく、更に好ましくは、0.4～10質量部である。

【0112】反応温度は、10～120℃であることが好ましく、20～80℃であることがさらに好ましい。なお、他のアシル化剤（例、ブチル化剤）やエステル化剤（例、硫酸エステル化剤）を併用してもよい。また、アシル化反応が終了してから、必要に応じて加水分解（ケン化）して、置換度を調整してもよい。反応終了後、反応混合物を沈澱のような慣用の手段を用いて分離し、洗浄、乾燥することによりセルロースの混合脂肪酸エステル（セルロースアセートプロピオネート）が得られる。

【0113】本発明に用いられるセルロースエステルは綿花リンターから合成されたセルローストリアセートと木材パルプから合成されたセルローストリアセートのどちらかを単独あるいは混合して用いることができる。ベルトやドラムからの剥離性が良い綿花リンターから合成されたセルロースエステルを多く使用した方が生産効率がよく好ましい。綿花リンターから合成されたセルロースエステルの比率が60質量%以上で、剥離性の効果が顕著になるため60質量%以上が好ましく、より好ましくは85質量%以上、更には単独で使うことが最も好ましい。

【0114】また、本発明に用いられる、アセチル基と炭素原子数3または4のアシル基でアシル化したセルロースエステルは、セルロースの混合脂肪酸エステルとも呼ばれている。

【0115】炭素原子数3または4のアシル基としては、例えば、プロピオニル基、ブチリル基が挙げられる。フィルムにしたときの機械的強さ、溶解のし易さ等からプロピオニル基またはn-ブチリル基が好ましく、特にプロピオニル基が好ましい。

【0116】脂肪酸セルロースエステルを溶解してドー

(13)

特開2002-236216

23

してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0131】フィルムの黄味を改善する目的では染料が添加される。色味は、通常の写真用支持体にみられる様なグレーに着色できるものが好ましい。但し、写真用支持体と異なりライトバイピングの防止の必要はないので、含有量は少なくともよく、セルロースエステルに対する質量割合で1~100ppmが好ましく、2~50ppmが更に好ましい。

【0132】セルロースエステルはやや黄味を呈しているため、青色や紫色の染料が好ましく用いられる。複数の染料を適宜組み合わせることでグレーになるようにしてもよい。

【0133】フィルムが滑りにくいとフィルム同士がブロッキングを起こし、取り扱い性に劣る場合がある。その場合、本発明に係わるフィルムには、二酸化ケイ素、二酸化チタン、炭酸ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子などのマツト剤を含有させることが好ましい。

【0134】又、二酸化ケイ素のような微粒子は有機物によって表面処理されていることが、フィルムのヘイズを低下させるため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどがあげられる。微粒子の平均径が大きいほうがマツト効果は大きく、平均径の小さいほうが透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均径は5~50nmでより好ましくは7~14nmである。これらの微粒子はフィルム中では、通常、凝集体として存在しフィルム表面に0.01~1.0μmの凹凸を生成させることが好ましい。二酸化ケイ素の微粒子としてはアエロジル(株)製のAEROSIL200、300、R972、R974、R202、R812、OX50、TT600などがあげられ、好ましくはAEROSILR972、R974、R202、R812などがあげられる。

【0135】このマツト剤の配合はフィルムのヘイズが0.6%以下、動摩擦係数が0.5以下となるように配合することが好ましい。

【0136】この目的で用いられるマツト剤の含有量は、質量で脂肪族セルロースエステルに対して0.005~0.3%が好ましい。

【0137】本発明の光学補償フィルムの光学特性に関して説明する。本発明の光学補償フィルムは、光学的に二軸性のセルロースエステルフィルム支持体上に液晶性化合物を含む層を塗設し、前記液晶性化合物の配向を固定化した光学異方層が1層以上積層されてなることを特徴としている。前記光学異方層は、1層でもよく2層以上でも良い。

【0138】本発明に係る液晶性化合物としては、後述するような棒状の液晶性化合物が好ましく用いられる。

24

【0139】本発明においては、前記光学異方層に含有される棒状の液晶性化合物の屈折率が最大となる方向と光学的に二軸性のセルロースエステルフィルム支持体面とのなす角が0度~90度までの間で、連続的または段階的に変化するような光学補償フィルムが好ましく用いられる。

【0140】ここで、棒状の液晶性化合物の屈折率が最大となる方向とは、通常、前記棒状の液晶性化合物の構成単位である分子の長軸方向に一致する。但し、液晶分子の置換基により、必ずしも、分子の長軸方向と屈折率が最大値となる方向が一致しない場合もある。

【0141】また、本発明においては、棒状の液晶性化合物の屈折率が最大となる方向のセルロースエステルフィルム支持体面内への投影方向が互いに略直交、または略平行となるような光学補償フィルムが好ましく用いられる。

【0142】更に、本発明において、セルロースエステルフィルム支持体上に、少なくとも2層の、各々、棒状の液晶性化合物を含有し、且つ、前記液晶性化合物の配向を固定化した光学異方層A、Bを有する場合には、前記光学異方層Aに含有される棒状の液晶性化合物Aの屈折率が最大となる方向Aが、セルロースエステルフィルム支持体面内における投影方向とが略直交し、前記光学異方層Bに含有される棒状の液晶性化合物Bの屈折率が最大となる方向Bが、前記支持体面内における投影方向と略平行となるような配置形態が好ましく用いられる。

【0143】上記において、棒状の液晶性化合物Aと棒状の液晶性化合物Bは、同一でもよく異なっても良い。

【0144】前記棒状の液晶性化合物を含有する光学異方層が1層である場合には、光学的に二軸性のセルロースエステルフィルム支持体の屈折率が最大となる方向と当該層の棒状の液晶性化合物の屈折率が最大となる方向の光学補償フィルム面内に投影される方向とは略直交する場合が、更に好ましく用いられる。

【0145】前記棒状の液晶性化合物を含有する光学異方層が2層からなる場合、前記2層の棒状の液晶性化合物の配向方向は、各々の棒状の液晶性化合物の屈折率が最大となる軸方向が略直交していることが好ましい。ここで、略直交とは干渉による着色などがあまり問題にならない範囲で90°から一定の幅を有してもよいが、実質的には80°から100°が好ましく、さらに好ましくは85°から95°の範囲であり、90°が最も好ましい。

【0146】尚、本発明において、直交しているとは上記記載のように軸同士が略直交していることを表し、また、方向が一致しているとは、軸同士の向きが略平行であることを示す。ここで、略平行とは、当該各々の軸のなす角が±10°以内であり、好ましくは±3°以内、さらに好ましくは±1°以内である。

25

【0147】また、光学的に二軸性のセルロースエステルフィルム支持体の屈折率が最大となる軸（光軸ではない）は光学補償フィルム面内に存在するが、光学異方性の屈折率が最大となる軸は必ずしも光学補償フィルム面内に存在するとは限らない。

【0148】すなわち、一層を構成する液晶性化合物が例えば、光学的に正の一軸性液晶性化合物である場合には当該屈折率が最大となる軸は光軸となり、この光軸は光学補償フィルム面とをなす角度が 0° から 90° までの間の一定の値をとることができる。これは、好ましくは 5° から 80° 以下であり、さらに好ましくは 20° 以上 50° 以下である。

【0149】更にこの厚み方向に対する配向状態としては、当該角度範囲内で連続的または段階的に変化し分布した状態のいわゆるハイブリッド配向をとることもできる。ハイブリッド配向の場合に軸の傾斜の変化の形態は大別して2通り存在する。

【0150】すなわち、当該軸（棒状の液晶性化合物の屈折率楕円体における屈折率の最大値を示す方向）が、光学補償フィルム面とをなす角が光学補償フィルムの一方の面（A面）から他方の面（B面）に向かって当該光学補償フィルムの厚さ方向に対して増加するように配置されされる場合と、減少するように配置される場合である。

【0151】ここで言う、棒状の液晶性化合物の構成単位とは、光軸を有する単位と理解することができ、例えば、棒状の液晶性化合物の分子のことをいうが、必ずしも分子単位に限定されるものではなく、複数分子の集合体が一定の光軸を有する場合はその集合体を指すこともできる。また、光学補償フィルム面とをなす角度が増加または減少するとは、当該各層がそれぞれに層全体としては光軸を持たないことを意味しており、当該角度の増加または減少は、光学補償フィルムの厚さ方向に対して連続的に変化してもよく断続的に変化してもよい。このような光学補償フィルムの厚さ方向に対する配向形態を以後ハイブリッド配向と呼ぶことがある。この場合、前述のように液晶層全体としては光軸を持たないことになるが、各々の光軸を有する液晶単位の集合体として層全体のみかけ上の平均チルト角を定義することは可能である。

【0152】これは、棒状の液晶性化合物を含有する光学異方層を、その層全体としての遅相軸と光学補償フィルムの法線を含む面内から見たときに常光と異常光の屈折率差が最小になる方向と光学補償フィルム面とをなす角度として定義できる。

【0153】この正の一軸性液晶性化合物からなる液晶層の見かけ上の平均チルト角は、 0° を越え 80° 未満であって、好ましくは 5° 以上 80° 未満であり、さらに好ましくは 20° 以上 50° 以下である。

【0154】また、本発明の効果は支持体と液晶層の光

(14)

特開2002-236216

26

学特性が逆の場合、すなわち正の一軸性の支持体に二軸性の液晶性化合物含有層を配置することによっても得ることが出来る。その場合には、例えば一軸延伸されたフィルムに光学的に二軸性の液晶性化合物を塗布することによって具現化することができる。この場合二軸性の液晶性化合物は前述の場合と同様に屈折率が最大値となる方向の軸が光学補償フィルム面となす角度を、 0° から 90° までの間の一定の値とすることができるだけでなく、当該角度範囲内で連続的または段階的に変化し分布した状態のいわゆるハイブリッド配向をとることもできる。

【0155】本発明に係る液晶性化合物について説明する。液晶性化合物は、配向を制御することによりこのような光学異方層を具現化するために好適に用いることが出来る。以下、本発明に係る液晶性化合物について詳細に説明する。

【0156】本発明に係る液晶性化合物は、低分子液晶性化合物でもよいし、高分子液晶性化合物でもよい。光学的な特性としては、正の一軸性の棒状液晶性化合物、二軸性の液晶性化合物が好ましく用いられる。

【0157】本発明に係る正の一軸性の光学異方性を有する（単に、正の一軸性を有するともいう）化合物や、棒状液晶性化合物に近い光学的な特性を示す二軸性を有する化合物は、棒状液晶性化合物の光学特性として扱うことができ、本発明においては棒状液晶性化合物に含めることができる。

【0158】ここで、正の一軸性を有する（光学的に一軸性である）とは、光学異方性を有する異方性素子における三軸方向の屈折率の値 n_x 、 n_y 、 n_z のうち2つのみが等しい値を示し、その2つの屈折率が残る1つの軸の屈折率よりも小さいことを示し、二軸性を有するとは、三軸方向の屈折率の値 n_x 、 n_y 、 n_z のいずれもが異なる値を示す場合を表す。

【0159】本発明に係る正の一軸性の棒状液晶性化合物については、さらに詳しくは、誘電率異方性が正のものであっても負のものであっても良く、光学補償フィルムの厚み方向に各々の液晶分子の光軸の厚み方向の傾斜制御の容易性からは、正の誘電率異方性のものが好ましいが、液晶分子自身を配向層の選択などにより負の誘電率異方性を有するものも傾斜配向させることにより光軸の傾斜角度を調整できる。

【0160】棒状液晶性化合物の誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）とは、分子の長軸が電解と平行に配向した状態の誘電率（ ϵ_{\parallel} ）と分子の短軸が電解と平行に配向した状態の誘電率（ ϵ_{\perp} ）との値の差、 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ （ $\epsilon_{\parallel} \neq \epsilon_{\perp}$ ）で表される。誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）は、液晶分子内を通過する光の屈折率の異方性に影響を与え、両者の関係は、 $\Delta\epsilon = n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2$ （ここで、 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_o$ ； n_e は異常光屈折率、 n_o は常光屈折率、 n_{\parallel} は液晶分子の配向ベクトルの方向に偏って

50

(15)

特開2002-236216

27

いる光に対する屈折率、 n_{\perp} は配向ベクトルに垂直な方向に偏っている光に対する屈折率である。)となる。

【0161】尚、この $\Delta\epsilon$ および Δn の値は、通常のTN液晶セルなどを駆動させるために用いる液晶性化合物の場合は正の値である。

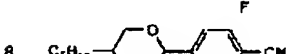
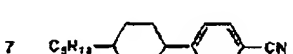
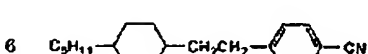
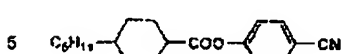
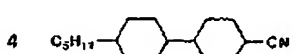
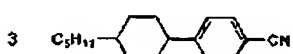
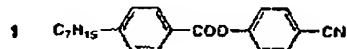
【0162】本発明に係る液晶性化合物の光学異方性(具体的には、屈折率の異方性)は、低分子液晶性化合物の場合には分子全体で規定され、高分子液晶性化合物の場合は、大別して、主鎖型液晶、側鎖型液晶があるが、いずれの場合においてもメソゲン基部分について低分子液晶性化合物に準じて規定される。

【0163】上記記載のメソゲン基(メソゲン単位)とは、液晶性化合物中において液晶性をもたせるために必須の部分を表し、通常メソゲン基(メソゲン単位)とは剛直な部分のコア、柔軟な部分のスペーサー、末端に位置する末端基からなるが、液晶性化合物に液晶相を発現させる構造であれば上記の3つ必須となるわけではない。

【0164】以下、正の一軸性棒状液晶性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0165】

【化1】

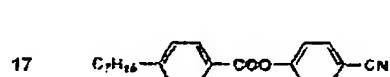
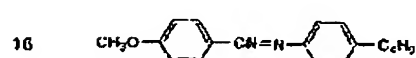
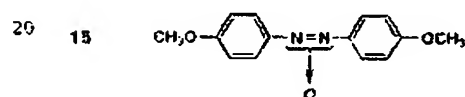
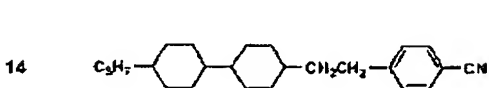
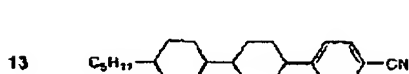
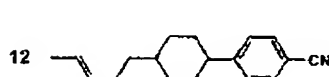
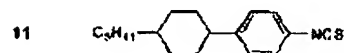
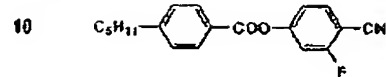


【0166】

50

28

【化2】



30

【0167】

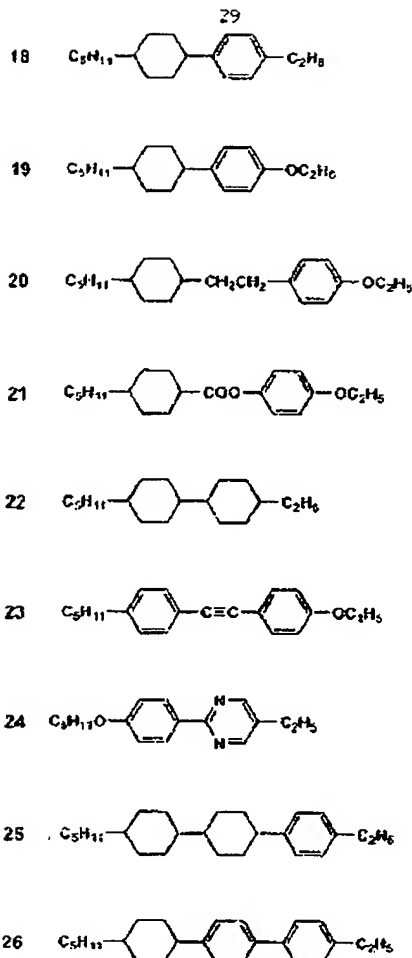
【化3】

40

(16)

特開2002-236216

39



【0168】上記の具体例の他に、液晶の化学：季刊化学総説No. 22, 1994、日本化学会編（学会出版センター）、42、44頁に挙げられている化合物を用いることが出来る。また、上記記載の正の一軸性を示す棒状液晶性化合物は、TNセルに使用する通常の棒状ネマティック液晶などを好適に用いることが出来る。

【0169】本発明に係る棒状の液晶性化合物としては、ネマティック液晶相を発現するものが好ましく用いられる。

【0170】二軸性の液晶性化合物の具体例としては、例えば、有機合成化学、第49巻：第5号（1991）の124～143頁に記載の化合物、D. W. Bruceらの研究報告〔AN EU-SPONSORED OXFORD WORKSHOP ON BIAXIAL NEMATICS（St Benet's Hall, University of Oxford 20-22 December, 1996）、p157-2

10

20

30

40

50

93〕、S. CHANDRASEKHAR等の研究報告〔A Thermotropic Biaxial Nematic Liquid Crystal; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1988, Vol. 165, pp. 123-130〕、D. Demus, J. Goodby等〔Handbook of Liquid Crystals Vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II, pp933-943; Wiley-VCH社刊〕等に記載の化合物を用いることが出来る。

【0171】本発明に係る液晶性高分子については、特に制限はないが、正または負の固有複屈折値を有するものが好ましい。これらの詳細については、「LIQUID CRYSTALS, 1989, Vol. 5, NO. 1, pp. 159-170」に記載されている。

【0172】本発明に係る液晶性高分子は大きく分けると、前述の通りメソゲン基の組み込まれ型として、主鎖型、側鎖型がある。また、サーモトロピックとライオトロピックにも分類できる。

【0173】本発明に係る液晶性高分子としては、特に制限はないが、ネマティック液晶を発現することが好ましい。また、配向性の点で側鎖型が好ましく、配向固定の点でサーモトロピックが好ましい。側鎖型液晶性高分子で用いられる骨格は、ビニル型のポリマー、ポリシロキサン、ポリヘブチド、ポリホスファゼン、ポリエチレンイミン、セルロース等が好ましい。

【0174】また、本発明においては、液晶性化合物の代わりに液晶性を有さない複屈折性を有する化合物を用いることが出来る。その際の光学異方性の可視域での透過率は80%以上であることが好ましい。例えば、液晶性を発現せず、シアノ基やニトロ基、ハロゲンなどの極性基を有する化合物をホーリング処理を行うことにより同等の光学的性質を持たせることも可能である。

【0175】本発明に係るセルロースエステルフィルム支持体は液晶表示装置に組み込まれ、屋外で 사용되는ことも多いので紫外線をカットする機能を有する事が好ましい。そのような観点から、本発明に係るセルロースエステルフィルム支持体は、紫外線吸収剤を含有していることが好ましい。

【0176】紫外線吸収剤としては、液晶の劣化の点から波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の点より波長400nm以上の可視光の吸収が可及的に少ないものが好ましく用いられる。特に、波長370nmでの透過率が、10%以下である必要があり、紫外線吸収剤の添加量は脂肪酸セルロースエステルに対して質量で0.5～5%が好ましく、より好ましくは0.6～2.0%である。

【0177】この目的で用いられる紫外線吸収剤は、可視光領域に吸収がないことが好ましく、ベンゾトリアゾ

31

ール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、サリチル酸エステル系化合物等が挙げられる。

【0178】これらの例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、サリチル酸フェニル、サリチル酸メチルなどである。

【0179】本発明においてはこれら紫外線吸収剤の1種以上を用いていることが好ましく、異なる2種以上の紫外線吸収剤を含有してもよい。

【0180】紫外線吸収剤の添加方法はアルコールやメチレンクロライド、ジオキソランなどの有機溶媒に紫外線吸収剤を溶解してからドープに添加するか、または直接ドープ組成中に添加してもよい。無機粉体のように有機溶剤に溶解しないものは、有機溶剤とセルロースエステル中にデズルバやサンドミルを使用し、分散してからドープに添加する。

【0181】本発明における紫外線吸収剤の使用量はセルロースエステルに対する質量で、0.1~2.5%、好ましくは、0.5~2.0%、より好ましくは、0.8~2.0%である。紫外線吸収剤の使用量が2.5%より多いと透明性が悪くなる傾向があり好ましくない。

【0182】又、フィルムの耐熱性を向上させる目的では、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

【0183】又、このほかに、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤を加えてもよい。

【0184】上記の他に、更に、帯電防止剤、艶剤、滑り剤等も適宜添加してよい。また、本発明に係るセルロースエステルフィルム支持体は、偏光板の間に配置されるため異常な屈折光を発生させるような異物は性能劣化の原因となる。その点で、いわゆる輝点状の異常が問題となる。

【0185】本発明において、偏光クロスニコル状態で認識される輝点とは、2枚の偏光板を直交(クロスニコル)状態にし、その間にセルロースエステルフィルムをおいて観察されるものをいう。このような輝点は、偏光クロスニコル状態では、暗視野中で、輝点の箇所のみ光って観察されるので、容易にその大きさと個数を識別する

(17)

特開2002-236216

32

ことができる。

【0186】輝点の個数としては、面積250mm²あたり、偏光クロスニコル状態で認識される、大きさが5~50μmの輝点が200個以下、50μm以上の輝点が0個であることが好ましい。更に好ましくは、5~50μmの輝点が100個以下である。このような輝点が多いと、液晶ディスプレイの画像に重大な悪影響を及ぼす。

【0187】本発明に用いられるセルロースエステルフィルム支持体の製造方法について説明する。

【0188】セルロースエステルフィルム支持体の製造方法としては、ドープ液を支持体上に流延、製膜し、得られたフィルムを支持体から剥ぎ取り、その後、張力をかけて乾燥ゾーン中を搬送させながら乾燥する、溶液流延製膜法が好ましい。下記に溶液流延製膜法について述べる。

【0189】(1)溶解工程：セルロースエステルのフレックに対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中で該フレックを攪拌しながら溶解し、セルロースエステル溶液(ドープ)を形成する工程である。溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、J. M. G. Cowie等によるMakromol. chem. 143巻、105頁(1971)に記載されたような、又特開平9-95544号及び同9-95557号公報に記載された様な低温で溶解する冷却溶解法、高圧で行う方法等種々の溶解方法がある。溶解後ドープを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。

【0190】(2)流延工程：ドープを加圧型定量ギヤポンプを通して加圧ダイに送液し、流延位置において、無限に移送する無端の金属ベルトあるいは回転する金属ドラムの流延用支持体(以降、単に支持体ということもある)上に加圧ダイからドープを流延する工程である。流延用支持体の表面は鏡面となっている。その他の流延方法としては流延されたドープ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、あるいは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、口金部分のスリット形状を調整出来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるために加圧ダイを流延用支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重畳してもよい。

【0191】(3)溶媒蒸発工程：ウェブ(流延用支持体上にドープを流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする)を流延用支持体上で加熱し溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び/または支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により裏面から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がよく好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。

50

33

【0192】(4) 剥離工程：支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【0193】剥離速度を上げる方法（残留溶媒量ができるだけ多いうちに剥離するため剥離速度を上げることができる）として、残留溶媒が多くとも剥離出来るゲル流延法（ゲルキャストイング）がある。

【0194】それは、ドープ中にセルロースエステルに対する溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。また、ドープ中に金属塩を加える方法もある。支持体上でゲル化させ膜を強くすることによって、剥離を早め剥離速度を上げることが出来るのである。残留溶媒量が多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦シジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を決められる。

【0195】(5) 乾燥工程：ウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置及び／またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター装置を用いてウェブを乾燥する工程である。乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ない。高温による乾燥は残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通して、通常乾燥温度は40～250℃で、70～180℃が好ましい。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選べばよい。

【0196】流延用支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは巾方向に収縮しようとする。高温で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この観点から、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程あるいは一部の工程を巾方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式）が好ましい。

【0197】(6) 巻き取り工程：ウェブを残留溶媒量が質量で2%以下となつてからフィルムとして巻き取る工程である。残留溶媒量を0.4%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることが出来る。巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

(18)

特開2002-236216

34

【0198】脂肪族セルロースエステルフィルムの膜厚の調節には所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隔、ダイの押し出し圧力、流延用支持体の速度をコントロールするのがよい。又、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。

【0199】溶液流延製膜法を通しての流延直後からの乾燥までの工程において、乾燥装置内の雰囲気、空気とするのもよいが、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気で行ってもよい。ただ、乾燥雰囲気中の蒸発溶媒の爆発限界の危険性は常に考慮されなければならないことは勿論のことである。

【0200】本発明に係る光学的に二軸性の性質を有するセルロースエステル支持体は、光学的に二軸性を示す（ $N_x > N_y > N_z$ の関係を示す）配向を得るためのあらゆる方法をとることができるが、最も効率的に行う方法の一つとして延伸方法を採用することができる。

【0201】本発明の光学補償フィルムでは、その製造に際し、後述するようなフィルム中の残留溶媒をコントロールすることで、高温でなくても延伸が可能であるが、この方法を用いない場合には、高温で延伸することも可能である。高温で延伸する場合、延伸温度としては、セルロースエステルのガラス転移温度以上の温度で延伸するのであるが、前述した様な可塑性では、その効果が薄れてしまい延伸性が十分得られない場合がある。高温においても十分な延伸性が付与できる可塑性が必要となるのであるが、このような可塑性としては、不揮発性を有するものが好ましく使用できることを見いだした。不揮発性可塑性とは、200℃における蒸気圧が1330Pa以下の化合物であり、極めて低い蒸気圧を有し、かつ低い揮発度を有する性質のものである。より好ましくは蒸気圧665Pa以下、更に好ましくは133Pa以下である。例えばアリーレンビス（ジアリーールホスフェート）エステルが好ましい。このほか、リン酸トリクレシル（38.6Pa、200℃）、トリメリット酸トリリス（2-エチルヘキシル）（66.5Pa、200℃）等も好ましく用いられる。あるいは、特表平6-501040号に記載されている不揮発性脂肪酸エステルも好ましく用いられる。このほか、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニルを含む共重合体などのポリマーあるいはオリゴマーなどの高分子量の可塑性も好ましく用いることができる。この場合、可塑性の含有量は、セルロースエステルに対して0.1～30質量%が好ましく、特に0.5～15質量%が好ましい。このように可塑性を用いることで、高温でのセルロースエステルの延伸性を向上でき、特に、フィルムの面品質や平面性に優れたセルロースエステルフィルム支持体を生産性よく製造できる。

【0202】本発明に係るセルロースエステルフィルム

35

支持体に、光学的二軸性を付与する方法としては、上記に述べたように溶剤を含有した状態で延伸操作を行う方法が好ましい方法の一例として用いられる。以下、その延伸方法について説明する。

【0203】本発明の光学補償フィルムに係るセルロースエステルフィルム支持体の製造において、セルロースエステル溶解ドープ液を流延用支持体に流延後、次いで、流延用支持体から剥離したウェブ（フィルム）を、ウェブ中の残留溶媒量が10～100質量%の範囲にある間に、少なくとも1方向に1.0～4.0倍延伸すること

が好ましい。
【0204】なお、残留溶媒量は下記の式で表せる。
残留溶媒量（質量%）= $\{(M-N)/N\} \times 100$
ここで、Mはウェブの任意時点での質量、NはMを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

【0205】ウェブ中の残留溶媒量が多すぎると延伸の効果を得られず、また、少なすぎると延伸が著しく困難となり、ウェブの破断が発生してしまう場合がある。ウェブ中の残留溶媒量の更に好ましい範囲は10質量%～50質量%、特に20質量%～40質量%が最も好ましい。また、延伸倍率が小さすぎると十分な位相差を得られず、大きすぎると延伸が困難となり破断が発生してしまう場合がある。延伸倍率の更に好ましい範囲は1.0倍～3.5倍の範囲である。

【0206】本発明に係るセルロースエステルを用いて溶液流延製膜したものは、特定の範囲の残留溶媒量であれば高温に加熱しなくても延伸可能であるが、乾燥と延伸を兼ねると、工程が短くて済むので好ましい。しかし、ウェブの温度が高すぎると、可塑剤が揮散するので、室温（15℃）～160℃以下の範囲が好ましい。

【0207】また、互いに直交する2軸方向に延伸することは、フィルムの屈折率 N_x 、 N_y 、 N_z を本発明の範囲に入れるために有効な方法である。例えば流延方向に延伸した場合、巾方向の収縮が大きすぎると、 N_z の値が大きくなりすぎてしまう。この場合、フィルムの巾収縮を抑制あるいは、巾方向にも延伸することで改善できる。巾方向に延伸する場合、巾手で屈折率に分布が生じる場合がある。これは、テンター法を用いた場合にみられることがあるが、巾方向に延伸したことで、フィルム中央部に収縮力が発生し、端部は固定されていることにより生じる現象で、いわゆるボーイング現象と呼ばれるものと考えられる。この場合でも、流延方向に延伸することで、ボーイング現象を抑制でき、巾手の位相差の分布を少なく改善できるのである。

【0208】更に、互いに直行する2軸方向に延伸することにより得られるフィルムの膜厚変動が減少できる。セルロースエステルフィルム支持体の膜厚変動が大き過ぎると位相差のムラとなり、光学補償フィルムとして用いたとき着色等の問題が生じる。セルロースエステルフィルム支持体の膜厚変動は、±3%、更に±1%の範囲

(19)

特開2002-236216

36

とすることが好ましい。以上の様な目的において、互いに直交する2軸方向に延伸する方法は有効であり、互いに直交する2軸方向の延伸倍率は、それぞれ0.8～4.0倍、0.4～1.2倍の範囲とすることが好ましい。

【0209】ウェブを延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のロールに回転差をつけ、その間でロール回転差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、同様に横方向に広げて横方向に延伸する方法、あるいは縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれ等の方法は、組み合わせてもよい。また、いわゆるテンター法の場合、リニアドライブ方式でクリップ部分を駆動すると滑らかな延伸が行うことが、破断等の危険性が減少できるので好ましい。

【0210】以上のようにして得られたフィルムは、最終仕上がりフィルムの残留溶媒量が2質量%以下、さらに0.4質量%以下であることが、寸法安定性が良好なフィルムを得る上で好ましい。

【0211】本発明に用いられる配向層について説明する。本発明に用いられる配向層は、一般に透明支持体上又は下塗層上に設けられるのが好ましい。配向層は、その上に設けられる液晶性化合物の配向方向を規定するように機能する。そしてこの配向が、光学補償フィルムから傾いた光軸を与える。配向層は、光学異方性に配向性を付与できるものであれば、どのような層でもよい。

【0212】本発明に用いられる配向層とは、支持体上に塗設等により設けても良いし、支持体自身の表面改質によって形成しても良く、表面改質によって得られる場合は、その改質された部分（表面領域ともいう）を配向層と呼ぶ場合がある。

【0213】配向層の好ましい例としては、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理された層、無機化合物の斜方蒸着層、及びマイクログループを有する層、さらにω-トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド及びステアリン酸メチル等のラングミュア・ブロッケット法（LB法）により形成される単層膜、あるいは電場あるいは磁場の付与により誘電体を配向させた層を挙げることができる。

【0214】配向層形成用の有機化合物としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレイニイミド共重合体、ポリビニルアルコール、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリカーボネート等のポリ

10

20

30

40

50

37

マー及びシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリイミド、ポリスチレン、スチレン誘導体のポリマー、ゼラチン、ポリビニルアルコール及びアルキル基（炭素原子数6以上が好ましい）を有するアルキル変性ポリビニルアルコールを挙げることができる。これらのポリマーの層を配向処理することにより得られる配向層は、液晶性化合物を斜めに配向させることができる。

【0215】中でも、アルキル変性のポリビニルアルコールは特に好ましく、液晶性化合物を均一に配向させる能力に優れている。これは配向層表面のアルキル鎖と液晶性化合物のアルキル鎖との強い相互作用のためと推察される。また、アルキル基は、炭素原子数6～14が好ましく、更に、 $-S-$ 、 $-(CH_2)_n-C(CN)-$ または $-(CH_2)_n-N-CS-S-$ を介してポリビニルアルコールに結合していることが好ましい。上記アルキル変性ポリビニルアルコールは、末端にアルキル基を有するものであり、けん化度80%以上、重合度200以上が好ましい。また、上記側鎖にアルキル基を有するポリビニルアルコールは、クラレ（株）製のMP103、MP203、R1130などの市販品を利用することができる。

【0216】また、LCDの配向層として広く用いられているポリイミド膜（好ましくはフッ素原子含有ポリイミド）も有機配向層として好ましい。これはポリアミク酸（例えば、日立化成（株）製のLQ/LXシリーズ、日産化学（株）製のSEシリーズ等）を支持体面に塗布し、100～300℃で0.5～1時間焼成した後、ラビングすることにより得られる。更に、本発明に係る配向層は、上記ポリマーに反応性基を導入することにより、あるいは上記ポリマーをイソシアネート化合物及びエポキシ化合物などの架橋剤と共に使用して、これらのポリマーを硬化させることにより得られる硬化膜であることが好ましい。

【0217】また、前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができる。即ち、配向層の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ること（ラビング）により配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施され、これによりラビング操作を好適に行うことが出来る。

【0218】また、無機斜方蒸着膜の蒸着物質としては、 SiO_2 を代表とし、 TiO_2 、 ZnO 等の金属酸化物、あるいは MgF_2 等のフッ化物、さらに Au 、 Al 等の金属が挙げられる。尚、金属酸化物は、高誘電率のものであれば斜方蒸着物質として用いることができ、上記に限定されない。無機斜方蒸着膜は、蒸着装置を用いて形成することができる。フィルム（支持体）を

(20)

特開2002-236216

38

固定して蒸着するか、あるいは長尺フィルムを移動させて連続的に蒸着することにより無機斜方蒸着膜を形成することができる。

【0219】本発明に使用することの出来る配向層は、これらの任意の組み合わせが可能であり、特に限定されないが、これらの配向層と液晶性化合物の組み合わせを選択することにより、後述するように光学補償フィルムの厚み方向について基盤面とある角度（チルト角）を得ることが出来る。

【0220】その他、液晶性化合物を配向させる手段としては、磁場又は電場が用いられるが、特に本発明のように液晶分子を斜めに配向させる手段としては、磁場が好ましい。したがって、高分子マトリクスに液晶性化合物を混合して高分子マトリクス中に液晶分子を分散させ、これを支持光学補償フィルム上に塗布し、支持光学補償フィルム表面の法線方向に対して角度をなして外部磁場を加えることにより、液晶分子をその方向に配向させることができる。この場合、磁場強度は500G以上であることが好ましいが、液晶の固有粘度の低いものは500G以下の磁場でも配向し得る。

【0221】ラビング方法には、所定形状のマスクを移動させながらラビングするマスクラビングによる方法（K. Takatori et. al., "A Complementary T LCD with Wide-Viewing Angle Grayscale", Japa Display'92, pp591）、複数の配向膜材料の塗布による方法（T. Kamada et. al., "WideViewing Angle Full-Color TFT LCDs", Japa Display'92, pp886）等がある。マスクラビングによる方法と複数の配向膜材料を塗布する方法は、工程及びプロセスが複雑である。

【0222】また、これらの方法は、配向膜を形成したときの液晶の傾き角度（所謂プレティルト角）を変化させ対称な2つのプレティルト角を形成するのみで、配向方向が単一であるため、視野角の改善は、所定の方向に限定される。

【0223】ラビング法以外の液晶配向制御方法としては、 SiO_2 等の斜め蒸着膜を用いる斜方蒸着法（特開昭56-66826号等）の他には、フォトリソグラフィ等の方法で配向膜表面にグレーティング状の凹凸を形成するフォトリソ法（特開昭60-60624号等）、基板上への蒸着の際に引上げ方向に高分子鎖を配向させるLB法（特開昭62-195622号等）、イオン等を斜め照射するイオン照射法（特開平3-83017号等）、液体を斜めから高速に噴射する高速液体ジェット法（特開昭63-96631号）、氷片を斜めから噴射するアイスブラッシング法（特開昭63-96630号）、高分子表面にエキシマレーザなどを照射して周期的な縞模様を形成するエキシマレーザ法（特開平2-1

(22)

特開2002-236216

41

【0232】上記ポリマーとしては、本発明の液晶性化合物と相溶性を有し、本発明の液晶性化合物に傾斜角の変化を与えられる限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマー例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。上記ポリマーは、本発明の液晶性化合物の配向を阻害しないように、本発明の液晶性化合物に対して一般に0.1～10質量%（好ましくは0.1～8質量%、特に0.1～5質量%）の量にて使用される。セルロースアセテートブチレート（酢酸酪酸セルロース）のブチリル化度は、30%以上、特に30～80%の範囲が好ましい。またアセチル化度は30%以上、特に30～80%の範囲が好ましい。セルロースアセテートブチレートの粘度（ASTM D-817-72に従う測定により得られる値）は、0.01～20秒の範囲が好ましい。

【0233】本発明の光学補償フィルムの層構成について説明する。本発明の光学補償フィルムの層構成としては、二軸性の支持体上に一軸性の液晶性化合物、特に正の一軸性の液晶性化合物を有する層が存在すれば特に限定されるものではないが、さらに一層以上の液晶層が存在していてもよい。液晶層は支持体上に直接設置してもよいが、通常は配向層を設けることができる。2層目以後の液晶層もその下の層（例えば1層目の液晶層）上に直接設置することもできるが、同様に配向層を設けることも適宜行うことができる。液晶を配向させるために用いられる配向層と支持体の間には後述するように溶出ブロック層を設けることができる。複数層の液晶層が設けられる場合には、例えば1層目の液晶層と2層目の液晶層の間（各々の液晶層が配向層上に形成される場合には、1層目の液晶層と2層目の配向層の間）にも溶出ブロック層を設けることができる。

【0234】これらの液晶層を設ける際には、その支持体側のいずれかの層（例えば溶出ブロック層、または配向層）に帯電防止層を設けることは、液晶の配向制御性をあげるためには好ましい。すなわち、光学補償フィルムを長尺光学補償フィルムとして連続生産する場合に搬送ロールまたはベルトとの密着および剥離の過程などにより支持体側が帯電していると、液晶の配向性が乱れることがある。これを防止するために、支持体側に帯電防止層を設けることは非常に有効である。帯電防止機能は、支持体側に付与するのではなく液晶性化合物に添加しても良いが、その場合は液晶の配向性が実質的に乱されないような材料、濃度を選択することが必要である。

【0235】また、支持体の裏面側、すなわち液晶層が設置されていない面には、滑り性向上、ブロッキング防止などの目的のためにバックコート層を配置することが

42

できる。なお、これらの層は、他にハードコート層、バックコート層、帯電防止層、反射防止層、アンチグレア層など、必要に応じて組み合わせて配置されることができる。

【0236】本発明に係る溶出ブロック層について説明する。本発明に於いては、本発明に係るセルロースエステルフィルム支持体と液晶性化合物が塗設され、且つ、前記液晶性化合物の配向が固定化された、光学異方層との間に、上記記載の配向層が設けられる時、前記セルロースエステルフィルム支持体と前記配向層との接着性を向上させるために、溶出ブロック層が設けられることが好ましい。

【0237】溶出ブロック層とは、配向層や液晶性化合物を塗設する際、これらの有機溶媒溶液として塗設する際、有機溶媒の存在により透明樹脂基板から配向層あるいは液晶性化合物が存在する光学異方層に溶出物が拡散するのを抑制することを意味する。薄層として配向層や液晶性化合物の層を設置する場合、これらの化合物の有機溶媒溶液を調整して塗布することは好ましい手法である。しかしながら、セルロースエステルフィルム支持体等の透明樹脂基板は、樹脂で構成され、可塑剤を含むことが多い。樹脂あるいは可塑剤を溶解する有機溶媒が、配向層としての樹脂や液晶性化合物を溶解するとき、塗設によって層間の拡散、層間の混濁が容易に推察できる。

【0238】この間に前述の有機溶媒に不溶もしくは溶けにくい溶媒に溶解する樹脂を設置することにより、前述の塗設時の層間拡散、層間混濁を抑制することが可能となる。また、樹脂あるいは可塑剤を溶解する有機溶媒に溶解する化合物であっても、活性線硬化性の樹脂をモノマーの状態で透明基板上に塗設し硬化反応を行うことは、単に樹脂を塗設することと異なり架橋構造が多い層が設置でき、配向層としての樹脂や液晶性化合物を溶解するとき、塗設によって層間の拡散、コンタミネーションを抑制することができる。

【0239】セルロースエステルフィルム支持体等の透明樹脂基板に水溶性ポリマー、例えば、有機酸基含有ポリマーを含有する溶出ブロック層を設けることは、セルロースエステルフィルム支持体と配向層との接着性向上の観点から、製造上メリットが大きく効果的である。

【0240】有機酸基含有ポリマーは、ポリマー側鎖に有機酸基を有する構造が挙げられるが特に限定されない。有機酸基としては、例えば-COOH基が挙げられる。このような化合物例としては特に限定されることはないが、例えば特開平7-333436号記載の一般式〔1〕または一般式〔2〕で示される構造が挙げられる。-COOH基の水素は、アンモニウム、アルカリ金属カチオン（ナトリウムカチオン、リチウムカチオン）で置換されていてもよい。有機酸基をもつポリマーを構成するモノマー単位としては、アクリル酸、メタクリル

(24)

特開2002-236216

45

イソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられ、エステル類としては、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、乳酸エチル、乳酸メチル等が挙げられ、グリコールエーテル(C1~C4)類としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はプロピレングリコールモノ(C1~C4)アルキルエーテルエステル類としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、その他の溶媒としてメチレンクロライド、 N -メチルピロリドンなどがあげられる。特にこれらに限定されるものではない。

【0252】溶出ブロック層の樹脂としては、ノニオン性のポリマーが上記混合溶媒の溶解性と本発明の目的に対して好ましい。

【0253】このような混合溶媒に対して溶ける樹脂を溶出ブロック層の樹脂として選択することができる。溶出ブロック層の樹脂の構造は特に限定されないが、例えば、天然ポリマーあるいは半合成的な水溶性ポリマーなどを用いることができる。

【0254】また、合成ポリマーを用いることは天然物とは異なり分子設計上ノニオン性とするのが容易に可能である。このような化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセテート、ポリ N -ビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは、共重合体の如き多種の合成高分子を用いることができる。

【0255】また、溶出ブロック層として用いる合成ポリマーとしては下記のモノマー単位を単独もしくは共重合体として上記混合溶媒に溶解する特性の有するものを用いてもよい。ポリマーを構成するモノマーの具体例としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステル、オレフィン類、スチレン類等が挙げられる。これらのモノマーについて更に具体的に示すと、アクリル酸エステル誘導体、これらのエステル置換化合物の置換基として以下のものが挙げられる。メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、tert-オクチル基、ドデシル基、2-クロロエチル基、2-ブromoエチル基、4-クロロブチル基、シアノエチル基、2-アセトキシエチル基、ジメチルアミノエチル基、ベンジル基、メトキシベンジル基、2-クロロシク

46

ロヘキシル基、シクロヘキシル基、フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基、フェニル基、5-ヒドロキシベンチル基、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、グリンジル基、アセトアセトキシエチル基、3-メトキシブチル基、2-エトキシエチル基、2-isopropoxyプロポキシ基、2-ブトキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル基、 ω -メトキシオリゴオキシエチレン基(オキシエチレン繰り返し単位数： $n=7, 9, 11$ 等)、 ω -ヒドロキシオリゴオキシエチレン基(オキシエチレン繰り返し単位数： $n=7, 9, 11$ 等)、1-ブromo-2-メトキシエチル基、1,1-ジクロロ-2-エトキシエチル基などがあり、これらの置換基によって構成されるアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルが挙げられる。

【0256】また、アクリルアミド誘導体やメタクリルアミド誘導体としては、無置換のアクリルアミドおよびメタクリルアミドがあり、これらの置換アミドの置換基としては以下のものが挙げられる。メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、tert-ブチル基、 n -オクチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、メトキシエチル基、ジメチルアミノプロピル基、フェニル基、アセトアセトキシプロピル基、シアノエチル基等の N -モノ置換誘導体が挙げられる。 N,N -ジ置換誘導体としては、 N,N -ジメチル基あるいは N,N -ジエチル基を有するアクリルアミド誘導体あるいはメタクリルアミド誘導体が挙げられる。

【0257】ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカブレート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなどが挙げられる。

【0258】またオレフィン類の例としては、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が挙げられる。

【0259】スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブromoスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

【0260】クロトン酸エステルとしては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシルなどが挙げられる。

【0261】また、イタコン酸エステル類としては、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸モノブチルエステル、イタコン酸ジエチル、イ

(25)

特開2002-236216

47

タコン酸ジブチルなどが挙げられる。

【0262】マレイン酸エステルとしては、例えばフマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

【0263】その他のモノマーの例としては、次のものが挙げられる。ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトンなどが挙げられる。

【0264】ヘテロ環含有ビニルモノマーとしては、N-ビニルピリジンおよび2-および4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルトリアゾール、N-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0265】不飽和ニトリル類としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

【0266】上述のポリマーにおいて接着性の改良のために高分子側鎖に不飽和エチレン性基やエポキシ基等の化学反応性基を含んでもよい。

【0267】上述のポリマーは水を30質量%以上、好ましくは45質量%以上を含む少なくとも1種以上の有機溶媒との混合溶媒に溶解できることが本発明において求められる。このような溶解性を示すポリマーで構成される溶出ブロック層の樹脂としては、高分子側鎖にヘテロ原子を含む環構造を含むコポリマーが好ましく、より好ましくはN-ビニル-2-ピロリドンを60質量%以上含むコポリマー、特に好ましくはN-ビニル-2-ピロリドンのホモポリマーである。また、ポリビニルアルコールも好ましく用いられる。

【0268】溶出ブロック層の樹脂の分子量は高い方が配向層や液晶層への拡散がし難い観点から好ましく、数平均分子量が80万以上であることが好ましい。

【0269】また、上記ポリマーを溶出ブロック層として用いた場合、透明樹脂基板上に乾燥膜厚で0.1μm以上15μm以下であることが好ましい。この乾燥膜厚が薄すぎると溶出ブロック性が低下することがあり、また乾燥膜厚が厚すぎると光学偏微フィルム（光学異方体ともいう）がフィルム上であるときにカーリングしてしまうことがある。

【0270】透明樹脂基板上に有機酸基含有ポリマー層、溶出ブロック層（活性線硬化モノマーの硬化した層、水を含む上記混合溶媒に溶解する樹脂層）、配向層、光学異方層（液晶層）等を塗設するために塗布する方法は、ドクターコート、エクストルージョンコート、スライドコート、ロールコート、グラビアコート、ワイヤバーコート、リバーコート、カーテンコート、押し出しコートあるいは米国特許第2,681,294号に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート方法等により0.1～10μmの乾燥膜厚となるように塗布することができる。目的に応じて乾燥膜厚を調整することができる。

48

【0271】この溶出ブロック層は、透明支持体からの可塑剤、紫外線吸収剤などの添加剤の溶出を防止する目的の他に、当該支持体と光学異方層または配向層との密着性を向上させて剝離するのを防止する機能を求められる。当該目的のためには、透明樹脂基板において、プラズマ処理を行うことが効果的である。透明樹脂基板を搬送しながらプラズマ処理を行うことは、連続的に処理が可能であり、特に真空にすることなく大気圧下で、反応性のガス雰囲気下で該処理を行うことは、フィルム表面上に必要な反応を行うことで好ましい。

【0272】反応性のガスとしては特に限定されるものではないが、酸素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素、過酸化水素、オゾン等が挙げられる。本発明においてプラズマ処理とは、プラズマ放電を利用することであり、放電によりプラズマ状態を発生させることである。好ましくは、少なくとも2つの対向する電極に高圧を印加することによって行なう。

【0273】本発明において処理系とは、前記反応性ガス存在下プラズマ放電を行なう処理空間のことであり、具体的には壁等で仕切りを設けて隔離した処理室のことである。前記処理室の気圧を真空に近い0.007hPa～27hPaで行なう真空プラズマ放電処理の場合には、反応性ガスの導入を調整する必要がある。処理速度を増加させるためには、電極に印加する高圧を高くする必要があるが、電界強度を上げすぎると被処理体にダメージを与える場合があり、注意が必要である。

【0274】また、別の態様として、前記処理室の気圧を大気圧もしくは大気圧近傍で行なう大気圧プラズマ処理の場合には、処理室に導入する気体として、前記反応性ガス以外に不活性ガスを導入することが、安定な放電を発生させる上で好ましい。大気圧もしくは大気圧近傍とは、133～1064hPaの圧力下のことであり、好ましくは93.1～1037hPaの範囲である。

【0275】不活性ガスはプラズマ放電により反応を起こさない気体のことであり、アルゴンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、クリプトンガスがある。この中で好ましいガスはアルゴンガスとヘリウムガスである。大気圧プラズマ処理時に処理室に導入する不活性ガスは60圧力%以上と反応性ガスよりも割合を多くする放電を安定に発生させることができて好ましい。印加する高圧を高くすると処理速度を上げることができるが、電界強度を上げすぎると被処理体にダメージを与えることになるので注意が必要である。

【0276】しかし、前記大気圧プラズマ処理であっても、パルス化された電界でプラズマを発生させる場合には、不活性ガスは必ずしも必要でなく、処理系における反応性ガスの濃度を上げることが可能となり、生産効率を上げることができる。

【0277】この時のパルス波形は特に限定されず、特開平10-130851号公報の図1(a)～(d)の

パルス波形であってもよい。

【0278】本発明に用いられるパルス波形を図1に示す。縦軸（V）はパルス電圧、横軸（t）は時間である。パルス電圧の立ち上がりまたは立下り時間が、共に40ns～100μsの範囲であることが好ましい。ここで立ち上がり（立ち下がり）時間とは図1のパルス波形において、電圧がベースラインから上昇（下降）を始めてから最高点（最低点）に達するまでのことを指す。パルス電界の周波数は、1kHz～100kHzの範囲が好ましい。1つのパルス電界が印加される時間は1μs～1000μsであることが好ましい。1つのパルス電界が印加される時間というのは、図1における一つのパルス波形のパルスが印加される時間である。電極に印加する電圧の大きさは、電界強度が1～100kV/cmとなる範囲が好ましく、大きい処理速度は増加するが上げ過ぎると被処理体にダメージを与えるのは同様である。

【0279】また、大気圧プラズマ処理に用いる少なくとも2つの対向する電極は、固体誘電体をその対向面側に設けることが好ましい。固体誘電体としては、焼結セラミックスを用いることが好ましく、その体積固有抵抗値は10⁹Ω・cm以上が好ましい。

【0280】本発明の光学補償フィルムの配置形態について、図2、図3を用いて更に詳細に説明する。

【0281】本発明の光学補償フィルムの配置形態としては、駆動用液晶セルのガラス又はプラスチック基材と偏光板の間であればTN型TF-T液晶装置に様々な形態で配置して使用することが可能である。本発明の光学補償フィルムは当該液晶パネルの片面の偏光板とセルのガラスまたはプラスチック基材の間に配置され、透過型パネルの場合における入射光側または出射光側のいずれの側にも配置することができる。もっとも、コスト高にはなるが両面に配置しても差し支えない。

【0282】また、本発明の光学補償フィルムは、光学補償フィルム面内において異方性があるため、面内における配置方向により視野角補償効果に差が生じる。補償効果を発揮する配置方法は、二軸性支持体の屈折率が最大の方向の軸が隣接する偏光板の透過軸と略平行または略直交する形態である。ここで、略平行とは、当該各々の軸とのなす角が±10°以内であり、好ましくは±3°以内、さらに好ましくは±1°以内である。また、略直交とは、当該各々の軸とのなす角が80°から100°の範囲であり、好ましくは87°以上93°以下、さらに好ましくは89°以上91°以下である。また、略直交と略平行の配置では、略平行に配置した方がより補償効果に優れる。典型的な配置方法を図2、図3に示す。

【0283】図2及び図3において、液晶セル6上に光学補償フィルム3、次いで、偏光板1が搭載される。7a、7bは液晶セルのラビング軸、5は光学補償フィル

ムのラビング軸。5a、5bはラビングの開始または終点を表し、4は、光学的に二軸性を有するセルロースエステルフィルム支持体の屈折率が最大の方向を表す。2は、偏光板の透過軸を表す。

【0284】本発明の光学補償フィルムは、セルロースエステルフィルム支持体上に液晶層が形成されているので、明らかに表面と裏面の区別がある。そこで、液晶セル（または、液晶パネル）に配置する場合に偏光板に隣接する面が支持体側か液晶層側かにより、視野角の改善効果が異なる。

【0285】具体的には、光学的に二軸性のセルロースエステルフィルム支持体側を液晶セルのガラス又はプラスチック基材側、すなわち液晶層側を偏光板に隣接する側に配置する方が改善効果においてはより好ましいが、表裏逆の場合にも改善効果は認められる。

【0286】また、液晶層における各液晶分子の光軸の平均方向と液晶セルのプレチルト方向との関係は、液晶セルのラビング軸およびプレチルト角との関係で表すと典型的には以下に示す形態が好ましく用いられる。

【0287】まず、（1）光学補償フィルムにおける液晶層を構成する各液晶分子の光軸の平均方向の光学補償フィルム面内における投影方向と液晶セルの隣接するガラスまたはプラスチック基材側のラビング軸が略平行に配置される場合と、（2）当該軸同士が略直交する場合に分けて、各々、図2、図3、図4、図5を用いて説明する。

【0288】上記記載の（1）の場合は、図2において矢印8の方向から光学補償フィルムの断面を見たときに、図4（a）または、図4（b）のような配置として表される。

【0289】図4（a）においては、図2における光学補償フィルム3において、ラビング方向は、5bから5aに向かう軸として表され、図4（b）においては、図2における光学補償フィルム3において、ラビング軸のラビング方向は、5aから5bに向かう軸として表される。

【0290】この場合、光学補償フィルム3の液晶層9全体の平均チルト角は5°以上85°以上であれば良く、好ましくは20°以上70°以下、さらに好ましくは30°以上60°以下である。図4（a）、（b）の各々において、11は配向形態を表すが、前述したように、チルト角は一定であっても良いが連続的または段階的にチルト角が変化する形態であることが好ましく、シート面側から空気界面側に向けてチルト角が増加、または減少するいずれの形態であっても差し支えないが、前者の方が好ましい。

【0291】一方、上記記載の（2）の場合は、図3において矢印8の方向からシートの断面を見たときに、図5（a）または、図5（b）のような配置として表される。

(27)

特開2002-236216

51

【0292】図5(a)においては、図3における光学補償フィルム3において、ラビングのラビング方向は、5cから5dに向かう軸として表され、図5(b)においては、図3における光学補償フィルム3において、ラビング軸のラビング方向は、5dから5cに向かう軸として表される。

【0293】この場合、光学補償フィルム3の液晶層全体の平均チルト角は 5° 以上 85° 以上であれば良く、好ましくは 20° 以上 70° 以下、さらに好ましくは 30° 以上 60° 以下である。図5(a)、(b)の各々において、11は配向形態を表すが、前述したように、チルト角は一定であっても良いが連続的または段階的にチルト角が変化する形態であることが好ましく、シート面側から空気界面側に向けてチルト角が増加、または減少するいずれの形態であっても差し支えないが、前者の方が好ましい。

【0294】尚、液晶層9の平均チルト角は、配向層、液晶材料に依存して決定されるが、それ以外の様々な因子によっても変化させることができる。特に、制御が容易であるのは、液晶層の膜厚を変化させることである。膜厚を大きくすることにより、一般的には、配向層(配向層)界面と空気界面の配向規制力の影響を受けにくくなっていくため、例えば厚さ方向の中間域で液晶分子が水平状態にある場合には平均チルト角は膜厚の増加に伴い低くなる。一方、中間域で液晶分子が垂直状態にある場合には平均チルト角は増加する傾向となる。

【0295】次に、請求項15～40及び42～60に記載の光学補償フィルムについて説明する。

【0296】本発明は前述のような従来技術の問題点を、特定の光学特性を有する透明支持体上に、ラビング処理した配向層、その配向層に隣接し、液晶性化合物の配向が固定化された光学異方層を有する光学補償フィルムを用いることにより、液晶セル自身の構成により、IPS(錯電界モード)方式、VA(垂直電界モード)方式に匹敵するような、従来よりも著しく優れた視野角特性を示す光学補償フィルム及びそれらを用いる液晶表示装置を提供できることが出来た。

【0297】本発明に係る透明支持体について説明する。本発明の光学補償フィルムに係る透明支持体とは、可視域の透過率が80%以上の特性を有するものであり、具体的には、セルロースエステル誘導体、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホンなどが挙げられる。上記記載の中でも、目的の光学特性を得るための生産性の観点から好ましくは、セルロースエステル誘導体を用いられる。

【0298】本発明に係る透明支持体の光学特性としては、上記記載の式(a)、式(b)で表したように、透明支持体の面内方向のリターデーション値(R_e)が $41 \sim 95 \text{ nm}$ であり、厚さ方向のリターデーション値(R_s)と R_e の比(R_s/R_e)が0.8～1.4の範囲

52

にあり、且つ、 $n_x > n_y > n_z$ であることが求められる。

【0299】 $n_y = n_z$ の場合、従来の一軸延伸位相差板となりこれに光学異方層を設置しても十分な視野角拡大効果は得られない。本発明の光学補償フィルムの透明支持体は、 n_z が n_x 、 n_y よりも低い値であるので、この透明支持体と光学異方層を組み合わせることで、液晶表示装置の駆動用液晶セル特有の複屈折性を光学的に補償することができる。

【0300】透明支持体の生産性の観点から好ましい製造方法は、透明支持体溶液を支持体(例えば、ベルトまたはドラム等が用いられる)上で流延製膜し、溶媒が残存した状態で支持体(ベルトまたはドラム)から剥離され、その後乾燥しながらフィルムを延伸する製造方法である。それゆえ、透明支持体の屈折率が以下の関係を示すことにより効率的にセルロースエステルフィルム支持体が生産できる。

【0301】 n_x は透明支持体の面内での最大屈折率方向であるx方向、 n_y はx方向に垂直な該支持体面内の方向であるy方向の屈折率である。 n_z は厚み方向での該支持体の屈折率、 d は該支持体の厚み(nm)を表す。

【0302】また、本発明においては、透明支持体の流延方向の屈折率が n_x または n_y に実質的に等しい屈折率であり、流延方向に垂直な該支持体面内の方向(幅方向)の屈折率が実質的に n_y または n_x に等しい屈折率であることが好ましい。

【0303】ここで、実質的に等しいとは、その差が $\pm 4^\circ$ の範囲にはいる事であり、更に好ましくは $\pm 2^\circ$ 以内である。

【0304】透明支持体の全体の屈折率の測定は、通常の屈折率計を用いることができる。全体の屈折率を測定した後、自動複屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて、 23°C 、55%RHの環境下で、波長が 590 nm において、3次元屈折率測定を行い、屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z を算出し、かつフィルムの厚さを測定してリターデーション R_s 、 R_e を求めることができる。

【0305】このような特性を満たす樹脂として、セルロースエステル誘導体が好ましく用いられる。特に $0.5 \leq (R_s/R_e) \leq 2.0$ を効率的に満たすためには、セルロースエステルのアセチル基置換度が2.50以上2.86以下が好ましい。本発明の別の形態としては、セルロースエステルのアセチル基置換度が、2.40以上3.00以下のセルロースエステルを少なくとも2種以上を用いる。この場合のアセチル基の置換度としては、混合後の平均アセチル基置換度が2.50以上2.86以下のセルロースエステルであることが本発明の目的に好ましい。本発明のさらに別の形態としては、光学補償フィルムに用いるセルロースエステルのアセチル基

53

置換度が、2.60以上、3.00以下のセルロースエステルを少なくとも1種とアセチル基置換度が2.40以上2.60未満のセルロースエステルを少なくとも1種を混合し、混合後の平均アセチル基置換度が2.50以上2.86以下のセルロースエステルを用いることが本発明に記載の効果をj得る観点から好ましい。

【0306】アセチル基置換度または平均アセチル基置換度が2.50以上2.86以下のセルロースエステルをフィルムとした支持体は、フィルム面の屈折率の平均に対する厚さ方向の屈折率との差が高い光学特性を与える。また、置換度をやや低く抑えたセルロースエステルフィルムを用いることにより、高いアセチル基置換度のセルローストリアセテートフィルムよりも同じ光学特性を得る場合薄膜化することができる。視角特性に優れた光学補償フィルムの支持体としては、ディスプレイの求められる光学補償性は異なるが適宜液晶層と支持体の光学特性を調整して設計することができる。本発明の支持体のアセチル基置換度または平均アセチル基置換度の好ましい範囲は、2.55～2.70である。アセチル基の置換度が小さすぎると耐湿熱性に劣る場合がある。例えば、特開平10-45804号公報に記載の方法で合成することが出来る。アセチル基の置換度の測定方法もASTM-D817-96により測定することが出来る。

【0307】アセチル基の置換度が2.50以上2.86以下のセルロースエステルとは、アセチル基で、セルロースの水酸基を常法により所定の置換度に置換したものである。本発明のセルロースエステルの数平均分子量は、好ましい機械的強度を得るためには、70000～300000が好ましく、更に80000～200000が好ましい。

【0308】アセチル基の置換度が2.60以上3.00以下のセルロースエステルとは、アセチル基で、セルロースの水酸基を常法により所定の置換度に置換したものである。本発明のセルロースエステルの数平均分子量は、好ましい機械的強度を得るためには、70000～300000が好ましく、更に80000～200000が好ましい。

【0309】アセチル基置換度が2.40以上2.60未満のセルロースエステルとは、アセチル基でセルロースの水酸基を常法により所定の置換度に置換したものである。該セルロースエステルの数平均分子量は、好ましい機械的強度を得るためには、70000～300000が好ましく、更に80000～200000が好ましい。

【0310】セルロースエステル樹脂としては、上記アセチル基置換度を制御したセルロースエステル樹脂を用いることが好ましいが、一方アセチル基およびプロピオニル基を有するセルロースエステル樹脂を用いることが極めて効果的である。

(28)

特開2002-236216

54

【0311】本発明に係るセルロースエステルフィルム作製に用いられるセルロースエステルの一例として、アセチル基とプロピオニル基を置換基として有しており、前記式(1)及び(2)を同時に満足するものが好ましい。

【0312】更に、本発明においては、前記式(3)及び(4)を同時に満たすセルロースエステルフィルムがより好ましく用いられる。

【0313】これらのアシル基は、グルコース単位の2位、3位、6位に平均的に置換していても良いし、例えば6位に高い比率で置換するなどの分布を持った置換がなされていても良い。

【0314】ここで、置換度とはASTM-D817-91(セルロースアセテート等の試験法)におけるアセチル化度の測定および計算に従い算出される数値である。アシル基の置換度の測定法はASTM-D817-96に従って測定できる。

【0315】特に、Aのアセチル基の平均置換度が2.0未満であると延伸時の位相差のばらつきが少ないため特に好ましい。

【0316】また、機械的強度に優れたセルロースエステルフィルム支持体を得る観点から、本発明に用いられるアセチル基とプロピオニル基の両者を含むセルロースエステル樹脂の数平均分子量は70000～300000、好ましくは90000～200000である。

【0317】本発明に用いられるセルロースの混合脂肪酸エステルは、前記記載と同様なものが用いられる。また、綿花リンターから合成されたセルロースエステルなども前記と同様なものを用いることができる。

【0318】本発明の光学補償フィルムに用いるセルロースエステルフィルム支持体の厚さは、液晶ディスプレイの視角特性を改良するための光学特性を保有すれば良く、延伸倍率と透明の支持体の厚さにより制御することができる。該セルロースエステルフィルム支持体の厚さは、好ましくは35μm以上250μm以下であるが、より好ましくは60μm以上140μm以下である。この範囲よりも該セルロースエステルフィルム支持体が薄いと目的の光学特性が得難くなり、一方該範囲よりも厚いと必要以上の光学特性となり、かえって液晶ディスプレイ視角特性を劣化する場合が多くなる。

【0319】本発明において、光学補償フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いる場合、または光学補償フィルムを保護フィルム付偏光子に張り付けて用いる場合、光学補償フィルムは液晶セルと偏光子との間に設置することができる。

【0320】偏光子は、従来から公知のものを用いることが出来る。例えば、ポリビニルアルコールの如きの親水性ポリマーからなるフィルムを、沃素の如き二色性染料で処理して延伸したもの等を用いることが出来る。

【0321】次に本発明のセルロースエステルフィルム

59

55

支持体がセルロースエステルの場合、そのフィルムの製造方法について述べる。

【0322】まず、セルロースエステルを有機溶媒に溶解してドープを形成する。ドープ中のセルロースエステルの濃度は10～35質量%程度である。

【0323】有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等の非塩素系の有機溶媒が使用できる。また、塩化メチレンも使用できる。メタノール、エタノール、ブタノールなどの低級アルコールを併用するとセルロースエステルの有機溶媒への溶解性が向上したりドープ粘度を低減できるので好ましい。特に沸点が低く、毒性の少ないエタノールが好ましい。

【0324】ドープ中には、前記可塑剤、紫外線吸収剤、マット剤などの添加剤を加えてもよい。そして、得られたドープを回転するベルトやドラムの支持体上に流延し、剥離可能になるまで乾燥し、そしてフィルムを剥離する。剥離した生乾きのフィルムの状態で延伸され、更に乾燥しフィルム中の有機溶媒をほぼ完全に蒸発させることができるが、乾燥後延伸してもよい。フィルム中の有機溶媒の含有量としては、良好なフィルムの寸法安定性を得るために2質量%以下、更に0.4質量%以下が好ましい。

【0325】また、本発明に係る支持体の製造、特に塗設においてすべり性を改善するために、これら透明樹脂フィルムを製造する際のドープ中に、例えば二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子などのマット剤を含有させることが好ましい。中でも二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを小さくできるので好ましい。微粒子は、2次粒子の平均粒径が0.01～1.0μm、含有量が、セルロースエステルに対して0.005～0.3質量%が好ましい。

【0326】二酸化ケイ素のような微粒子は有機物によって表面処理されていることが、フィルムのヘイズを低下させるため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどがあげられる。微粒子の平均径は、後述のアンチカール処理に用いる微粒子と同じものが用いられる。

(29)

特開2002-236216

56

【0327】本発明の光学補償フィルムは、支持体に光学異方層等の塗設物を有することからカールしてしまうことが多い。従ってカールを防止することにより、カールによる不都合を解消し、光学補償フィルムとしての機能を損なわないようにするため、光学異方性層を塗設した反対側にアンチカール層を設けることが出来る。すなわち、アンチカール層を設けた面を内側にして丸まるとする性質を持たせることにより、カールの度合いをバランスさせるものである。なお、アンチカール層は好ましくはブロッキング層を兼ねて塗設され、その場合、塗布組成物にはブロッキング防止機能を持たせるための無機微粒子及び/又は有機微粒子を含有させることができる。例えば、無機微粒子としては酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げることができ、また有機微粒子としては、ポリメタクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、あるいはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙げることができ、アンチカール層塗布組成物に加えることが出来る。二酸化ケイ素のような微粒子は有機物によって表面処理されていることが、フィルムのヘイズを低下させるため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどがあげられる。

【0328】二酸化ケイ素の微粒子としては日本アエロジル(株)製のAEROSIL200、200V、300、R972、R974、R202、R812、OX50、TT600などが挙げられ、好ましくはAEROSIL、R972、R972V、R974、R974V、R202、R812などが挙げられる。

【0329】これらの粒子は、体積平均粒径0.005～0.1μmの粒子を樹脂組成物100質量部に対して0.1～5質量部が好ましく添加される。これらの微粒子の配合はフィルムのヘイズが0.6%以下、光学補償フィルムの表裏面の間の動摩擦係数が0.5以下となるように配合することが好ましい。

【0330】前記微粒子はとジアセチルセルロースのような樹脂を含む層を設けることができる。このような層はイソシアネート誘導体のような架橋剤を用いて強度を向上させることもできる。

【0331】アンチカール機能の付与は、樹脂フィルム基材を溶解させる溶媒又は膨潤させる溶媒を含む組成物を塗布することによって行われる。用いる溶媒としては、溶解させる溶媒又は膨潤させる溶媒の混合物の他、さらに溶解させない溶媒を含む場合もあり、これらを樹

(30)

特開2002-236216

57

58

脂フィルムのカール度や樹脂の種類によって適宜の割合で混合した組成物及び塗布層を用いて行う。カール防止機能を強めたい場合は、用いる溶媒組成を溶解させる溶媒又は膨潤させる溶媒の混合比率を大きくし、溶解させない溶媒の比率を小さくするのが効果的である。この混合比率は好ましくは（溶解させる溶媒又は膨潤させる溶媒）：（溶解させない溶媒）＝10：（1～1：9）で用いられる。このような混合組成物に含まれる、樹脂フィルム基材を溶解又は膨潤させる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、N、N-ジメチルホルムアミド、酢酸メチル、酢酸エチル、トリクロロエチレン、メチレンクロライド、エチレンクロライド、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロホルムなどがある。溶解させない溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブタノールなどがある。

【0332】これらの塗布組成物をグラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、押し出しコーター等を用いて樹脂フィルムの表面にウェット膜厚1～1000 μm 塗布するのが好ましいが、特に5～300 μm であると良い。ここで用いられる樹脂としては、例えば塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルとビニルアルコールの共重合体、部分加水分解した塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル/アクリロニトリル共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体、塩素化ポリ塩化ビニル、エチレン/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体あるいは共重合体、ニトロセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、ジアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート樹脂等のセルロースエステル系樹脂、マレイン酸および/またはアクリル酸の共重合体、アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル/スチレン共重合体、塩素化ポリエチレン、アクリロニトリル/塩素化ポリエチレン/スチレン共重合体、メチルメタクリレート/ブタジエン/スチレン共重合体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ樹脂、スチレン/ブタジエン樹脂、ブタジエン/アクリロニトリル樹脂等のゴム系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましくはジアセチルセルロースのようなセルロース系樹脂層である。

【0333】本発明に係るラビング処理された配向層について説明する。本発明に係るラビング処理された配向層は、透明支持体上に配置され、後述する光学異方層に

隣接して、前記光学異方層中の液晶性化合物の配向を固定化するために用いられる。

【0334】ここで、配向層を構成する材料について説明する。具体的には、以下の樹脂や基板が挙げられるがこれらに限定されない。例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース系プラスチック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

【0335】上記配向層を本発明の透明樹脂基板上に塗布、乾燥して層を設置した後、ラビング処理することによって配向層を得ることができる。

【0336】液晶性化合物の配向のための配向層として広く用いられているポリイミド膜（好ましくは芳香原子含有ポリイミド）も配向膜として好ましい。これはポリアミック酸（例えば日立化成（株）製のLQ/LXシリーズ、日産化学（株）製のSEシリーズ等）を透明樹脂基板上に塗布し、熱処理後、ラビングすることにより得られる。

【0337】前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴム或いはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いてラビングを行うことにより実施される。

【0338】本発明に係る光学異方層について説明する。本発明に係る光学異方層は液晶性化合物を含み、光学異方層と上記記載のラビング処理された配向層に隣接することにより、液晶性化合物が配向された状態で固定化される。

【0339】本発明の光学補償フィルムに係る光学異方層は、液晶ディスプレイの視角特性を改良するため、光学異方層の厚さはそれを構成する液晶性化合物の複屈折の大きさ、および液晶性化合物の配向状態によって異なるが膜厚は0.2 μm 以上5 μm 以下、好ましくは0.4 μm 以上3 μm 以下である。これよりも光学異方層の厚さが薄いと目的とする光学異方性が得られにくくなり、一方前述の範囲よりも光学異方層が厚いと必要以上の光学異方性がかえって視野角特性を劣化しやすくなったり、別の課題としては光学補償フィルムがカールしやすくなることが多い。

【0340】本発明に係る光学異方層は、セルロースエ

ステルフィルム支持体に対して少なくとも1層設けることができる。液晶ディスプレイのモードが多様製品化されており光学的に補償できる光学補償フィルムは、ディスプレイに適した光学特性を設計することができる。1つのセルロースエステルフィルム支持体に対して光学異方層を複数層設置することもでき、光学異方層の含まれる液晶性化合物が配向した状態もしくは液晶性化合物の配向が固定化された状態で構成されるとき配向方向は適宜ディスプレイに適した光学特性を設計できる。光学異方層が2層以上セルロースエステルフィルム支持体上に設置される場合、セルロースエステルフィルム支持体より遠い方向の順に配向層、光学異方層が複数層繰り返して設置できる。これは前記配向方向が配向膜によって決定されるために、配向膜と液晶層は隣接していることが必要となる。これらが複数層設置されるとき、配向膜上に塗設された液晶層の上に配向膜を直接塗設または他の公知の樹脂層で構成される中間層を設置してその上に配向膜を塗設し、複数目の配向層上に液晶層を設置することができる。

【0341】本発明はセルロースエステルフィルム支持体が特別な光学特性を有するため、該支持体上に塗設する液晶層は1層であることが低コスト化、生産性の観点から好ましい。

【0342】本発明に係る光学異方層は、平均傾斜角度は、光学異方層の断面方向から観察した場合、斜めであることが好ましく、傾斜角度は光学異方層の厚さ方向に対して一定であってもよく、厚さ方向に対して配向角度が変化してもよい。平均傾斜角度はディスプレイの視野角を補償するため、ディスプレイの設計により異なるが、15°以上50°以下であることが特にTN型液晶表示装置において好ましい。光学異方層を構成する液晶性化合物の傾斜角度は、より好ましくは厚さ方向に対して変化し、該傾斜角度が配向膜側から増加または減少して変化することが本発明においてはより効果的である。

【0343】また、本発明に於いては、光学異方層の最大屈折率方向をセルロースエステルフィルム支持体面に投影した方向が、該セルロースエステルフィルム支持体のn_y方向と実質的に等しいことが好ましい。ここで、n_y方向と実質的に等しいとは、2軸のなす角度が±2°以内であることを意味する。

【0344】本発明に係る液晶性化合物について説明する。本発明に係る液晶性化合物は、液晶性化合物が配向できるものであれば特に限定されるものではなく、該配向によって可視光領域で光散乱することなく光学的に異方性が付与される。

【0345】本発明に係る液晶性化合物が高分子液晶である場合、例えば、公告2592694号、同2687035号、同2711585号、同2660601、特開平10-186356号、特開平10-206637号、同10-333134号に記載の化合物を用いるこ

とができ、特に光学的に正の複屈折性を有するものが好ましい。

【0346】本発明に係る液晶性化合物が高分子液晶以外の液晶性化合物としては、一般に棒状の液晶性化合物が挙げられ、光学的に正の複屈折性を示す液晶性化合物が好ましく、更に好ましくは不飽和エチレン性基を有する正の複屈折性の液晶性化合物が配向の固定化の観点から好ましく、例えば特開平9-281480号、同9-281481号記載の構造の化合物が挙げられるが特に限定されない。

【0347】本発明に係る液晶性化合物の構造は特に限定されないが、光学異方性を発現させるために液晶分子を配向させた状態で化学反応または温度差を利用した処理により液晶性化合物の配向が固定化された状態で用いることが求められる。

【0348】上述のような配向層（配向膜）を透明樹脂基板上に設置しその上に液晶性化合物を塗設して配向処理が行われることが好ましい。液晶性化合物の配向処理は、液晶転移温度以上に加熱することが好ましく、液晶転移温度は透明樹脂基板を変質させない温度以下で処理することが好ましい。また、本発明に係る液晶性化合物が高分子液晶である場合、高分子液晶の配向を行うためには、高分子液晶のガラス転移温度以上の温度処理を行うことが好ましい。

【0349】また、液晶性化合物と有機溶媒を含む溶液を調製し、その溶液を塗布、乾燥して光学異方層を作製する場合、液晶転移温度以上に加熱しなくても該温度以下で液晶性化合物の配向処理をすることも可能である。

【0350】本発明に係る液晶性化合物が液晶性高分子である場合、その化合物構造としては主鎖型の液晶性高分子、例えばポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルイミド等が挙げられる。又、側鎖型の液晶性高分子、例えばポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリシロキサン、ポリフロネート等を用いてもよい。

【0351】液晶性化合物を含む溶液を塗布した場合、塗布後、溶媒を乾燥して除去し、膜厚が均一な液晶層を得ることができる。液晶層は、熱または光エネルギーの作用、または熱と光エネルギーの併用で化学反応によって、液晶の配向を固定化することができる。特に高分子液晶性化合物ではないモノメリックな液晶性化合物は一般に粘度が低く、熱的が外因によって液晶の配向が変化しやすいため、光重合開始剤を用いて、重合性液晶性化合物を光ラジカル反応等で硬化反応を實施して固定化することができる。

【0352】本発明において、液晶性化合物の配向を固定化する場合、重合性基としてエチレン性不飽和基を用いた場合、光重合開始剤を使用する場合ことが反応の活性を上げることで製造時の硬化時間を短縮できることで優れている。ラジカルの発生のために、以下に述べる光

61

源を用いることができる。例えば、高圧水銀ランプやメタルハライドランプなどの近紫外線を強く吸収できるものが好ましく、360nm～450nmの光に対するモル吸光係数の最大値が100以上、更には500以上のものが好ましい。光重合用の活性線としての光線は、電子線、紫外線、可視光線、赤外線（熱線）を必要に応じて用いることができるが、一般的には、紫外線が好ましい。紫外線の光源としては、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、高圧放電ランプ（高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ）及び

10 ショートアーク放電ランプ（超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ）を挙げることができる。
【0353】一方、エチレン性不飽和基の重合反応のためのラジカル重合開始剤は、例えばアゾビス化合物、パーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、レッドックス触媒など、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、1er1ーブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、イソプロピルパーカーボネート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトン

20 パーオキサイド、クメンハイドロパーキサイド、ジクミルパーオキサイド、アゾビスイソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）ハイドロクロライド或いはベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾイン類、チオキサントニン類等を挙げることができる。これらの詳細については「紫外線硬化システム」総合技術センター、63頁～147頁、1989年等に記載されている。又、エポキシ基を有する化合物の重合には、紫外線活性化カチオン触媒として、アリルジアニウム塩（ヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオ

30 ロボラート）、ジアリルヨードニウム塩、VIa族アリロニウム塩（PF₆、AsF₆、SbF₆）のようなアニオンをもつアリルスルホニウム塩）が一般的に用いられる。
【0354】また、ラジカル反応を用いて硬化反応を行う場合、空気中の酸素の存在による重合反応の遅れをさけるために窒素雰囲気下で上記活性線を照射することが、反応時間の短縮化と少ない光量で硬化できる点で好ましい。

【0355】これらの反応を利用して、液晶性化合物を硬化させるためには、液晶性化合物においても反応性基を導いた高分子液晶性化合物ではないモノメリックな液晶性化合物を選択することが重要である。この硬化反応により液晶の配向が固定化できるものである。

【0356】一方、液晶性化合物が高分子液晶である場合、上記化学反応による硬化反応を実施して液晶の配向を固定しなくてもよい。これは、透明樹脂基板が熱によ

(32)

特開2002-236216

62

温度よりも低い。例えば室温で放冷することによって液晶の配向が維持される。

【0357】また、高分子液晶のガラス転移温度が支持体の耐熱性温度よりも高い場合は、耐熱性支持体上に前記配向膜を設置し高分子液晶を塗設後、高分子液晶のガラス転移温度以上に加熱し配向させることができる。これを室温に放冷し高分子液晶の配向を固定化したのち本発明の支持体に接着剤を用いて転写して光学補償フィルムを作製することができる。

10 【0358】本発明に用いられる溶出ブロック層としては前記記載と同様なものを適用することが出来る。

【0359】液晶性化合物、配向材料、有機酸含有ポリマー、溶出ブロック層を構成する材料を塗布する方法としては、有機溶媒を液晶性化合物または配向膜材料を溶解した溶液を、カーテンコーティング、押し出しコーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、印刷コーティング、スプレーコーティング、ワイヤーバーコーティング及びスライドコーティングなどで実施することができるがこれらに限定されない。

20 【0360】本発明の光学補償フィルムの支持体の物性を改良する目的として可塑剤を用いることができる。具体的な可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが好ましく用いられる。リン酸エステルとしては、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレシルホスフェート（TCP）、ビフェニルジフェニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェートが含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的なものである。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）、エチルフタリルエチルグリコレート等が用いられる。クエン酸エステルとしては、クエン酸アセチルトリエチル（OACTE）およびクエン酸アセチルトリブチル（OACTB）が用いられる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。リン酸エステル系可塑剤（TPP、TCP、ビフェニルジフェニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート）、フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DOP、DEHP）が好ましく用いられる。

【0361】又、この中でもトリフェニルフォスフェート（TPP）およびエチルフタリルエチルグリコールが特に好ましく用いられる。

【0362】可塑剤は透明樹脂への耐水性付与、あるいはその透湿性改善のため、重要な素材であるが、添加量が多すぎると塗布層への悪影響が拡大する問題がある。

50

65

流延用支持体に流延後、次いで、流延用支持体から剥離した際のウェブ（フィルム）中の残留溶媒量については、前記の残留溶媒量を求める式を用いて求めることが出来る。

【0371】延伸倍率については、小さすぎると十分な位相差が得られず、大きすぎると延伸が困難となり破断が発生してしまう場合がある。延伸倍率の原に好ましい範囲は1.0倍～2.5倍の範囲である。

【0372】本発明に係るセルロースエステルを用いて溶液流延製膜したものは、特定の範囲の残留溶媒量であれば高温に加熱しなくても延伸可能であるが、乾燥と延伸を兼ねると、工程が短くてすむので好ましい。しかし、ウェブの温度が高すぎると、可塑剤が揮散するので、15℃～160℃以下の範囲が好ましい。

【0373】また、互いに直交する2軸方向に延伸することは、フィルムの屈折率 N_x 、 N_y 、 N_z を本発明の範囲に入れるために有効な方法である。例えば流延方向に延伸した場合、巾方向の収縮が大きすぎると、 N_z の値が大きくなりすぎてしまう。この場合、フィルムの巾収縮を抑制あるいは、巾方向にも延伸することで改善できる。巾方向に延伸する場合、巾手で屈折率に分布が生じる場合がある。これは、テンター法を用いた場合にみられることがあるが、巾方向に延伸したこと、フィルム中央部に収縮力が発生し、端部は固定されていることにより生じる現象で、いわゆるボーイング現象と呼ばれるものと考えられる。この場合でも、流延方向に延伸することで、ボーイング現象を抑制でき、巾手の位相差の分布を少なく改善できるのである。

【0374】本発明の光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体として求められる光学特性を得るためには、フィルムを乾燥した後、フィルム割脂のガラス転移温度以上に加熱し延伸し該温度以下に放冷する方法、また該ガラス転移温度以上に加熱しなくてもフィルムを膨潤させるような溶媒、例えば水／アセトン＝1／1（質量比）を用いてフィルムを溶媒で膨潤させた状態で延伸することもできる。しかしながらこれらの延伸方法はガラス転移温度以上にするとフィルム中に存在する可塑剤がフィルム表面に溶出すること、一方膨潤させた状態で延伸する方法は、膨潤させる溶液の種類によって可塑剤がフィルムから溶出することが懸念されるため注意が必要である。それゆえ、溶液流延法でフィルム製膜時に溶媒が残存する状態で乾燥させながら延伸することが最も好ましい。

【0375】本発明の光学補償フィルムは、大量生産を行う場合には以下に説明する理由により、流延製膜時、流延支持体上において製膜されるセルロースエステルフィルムの幅手方向の屈折率が最大となるように上記記載の各種条件を調整することが好ましい。

【0376】上記に記載のように本発明に係る光学的に二軸性を有するセルロースエステル支持体は、フィルム

(34)

特開2002-236216

66

の屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z が $n_x > n_y > n_z$ の関係を満たしている。本発明において、上記の「幅手方向の屈折率が最大となる」とは、幅手方向の屈折率 n_x が最大となるということを示唆する。

【0377】本発明の光学補償フィルムは、偏光板と一体化して用いることにより取り扱いが容易になる。偏光板との一体化を行う方法としては特に限定されることなく、通常の位相差板を貼合した偏光板を作製する方法を採ることができる。特に、本発明の効果が最も効果的に発揮される形態の一つとしては、本発明の光学補償フィルムと偏光板をそれぞれ長尺フィルムのロール状のまま連続的に貼合する場合である。本発明において、長尺とは、100m以上を示すが、好ましくは1000m以上であり、特に好ましくは1000m～5000mである。

【0378】この場合には、透明支持体の屈折率が最大となる方向と、偏光板の光透過軸方向がいずれも当該長尺フィルム同士の幅手方向となることが好ましい。

【0379】そのためロール状のまま連続的に貼合した後、通常のTNモードの液晶セルのパネルサイズに合わせた形状で切り出す（具体的には、長尺フィルムの機械方向に対して45度の角度をつけて必要なサイズの長方形のピースを切り出す）ことにより、生産効率良く光学補償フィルムが一体化された偏光板を得ることが出来る。

【0380】また、本発明の偏光板においては、あらかじめ作製した偏光板に本発明の光学補償フィルムを貼合する方法の他に、本発明の光学補償フィルムを偏光子の支持体として用いることにより直接偏光板を作製することも可能である。例えば、セルロースエステルの透明支持体を偏光子側に、液晶層を外側に偏光板と一体化する場合には、当該セルロースエステルを通常の偏光板用支持体として用いるセルロースエステル（例えばセルローストリアセテート）の代りに用いて作製することも可能である。

【0381】この場合、二色性物質を含有する偏光子の光透過軸と前記偏光子にラミネートする光学補償シートの光学的に二軸性を有するセルロースエステルフィルムの流延製膜時の幅手方向の延伸方向とが略平行になるように貼合されることが好ましい。尚、本発明において、直交しているとは上記記載のように軸同士が略直交していることを表し、また、方向が一致しているとは、軸同士の向きが略平行であることを示す。ここで、略平行とは、当該各々の軸のなす角が $\pm 10^\circ$ 以内であり、好ましくは $\pm 3^\circ$ 以内、さらに好ましくは $\pm 1^\circ$ 以内である場合を表す。

【0382】本発明の偏光板は、本発明の光学補償フィルムが偏光板の偏光子と液晶セルの間に位置するようにして、液晶セルの近接する基板面のラビング軸方向と偏光板透過軸（ここで、偏光子の延伸方向と光透過軸は直

(35)

特開2002-236216

67

58

交している)が直交するように貼合して、液晶表示装置を得ることが出来る。

【0383】請求項39、41、42に記載の本発明の偏光板及び請求項43～46に記載の液晶表示装置について説明する。

【0384】本発明の偏光板に用いる偏光子としては、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリビニルアルコールの如き親水性ポリマーからなるフィルムを、ヨウ素の如き二色性染料で処理して延伸したものや、塩化ビニルの如きプラスチックフィルムを処理して配向させたものを用いる。こうして得られた偏光子を、セルロースエステルフィルムによりラミネートする。

【0385】このとき、セルロースエステルフィルムのうちの少なくとも一枚は、本発明のセルロースエステルフィルムを用いることが必要であるが、従来公知の偏光板用支持体として用いられていたセルローストリアセート(TAC)フィルムを他の偏光子の面のラミネートに用いても良いが、本発明に記載の効果を最大に得るためには、偏光板を構成する全てのセルロースエステルフィルムとして、本発明のセルロースエステルフィルムを用いることが好ましい。

【0386】そして、偏光板は、本発明の光学補償フィルムを偏光子の少なくとも片側に積層したものとして構成され、片側のみの場合、他面に液晶層を塗設しない本発明に係るセルロースエステルフィルム支持体やその他の透明支持体もしくはTAC(トリアセート)フィルムを使用してもよい。

【0387】この様にして得られた偏光板が、液晶セルのセル側一面、又は両面側に設けられる。片側に設けられる場合、本発明の光学補償フィルムは偏光子に対して液晶セルに近い方に貼りつけて、本発明の液晶表示装置を得ることが出来る。

【0388】液晶表示装置に本発明の光学補償フィルムを設置する場合、駆動用液晶セルの両側に位置する一対の基板の上下に配置された上側偏光子と下側偏光子が通常構成されるが、このとき該基板と上側もしくは下側偏光子のどちらか一方の間、または該基板と上側および下側偏光子のそれぞれ間に本発明の光学補償フィルムを少なくとも1枚設置されるが、低コスト化の観点と本発明の目的を効果的に発現させるためには、該上側、該下側のそれぞれの間に本発明の光学補償フィルムを1枚ずつ設置することが好ましい。

【0389】液晶表示装置が特にツイステッドネマティック型(TN型)液晶表示装置である場合、TN型液晶セルに最も近い基板に前記光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体面が接触する方向に光学補償フィルムを貼合し、かつ光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体面内の最大屈折率方向が前記液晶セルに最も近い基板のネマティック液晶の配向方向と実質的に直交した方向に貼合することが本発明の目的を

効果的に発現できる。実質的に直交とは、 $90^\circ \pm 5^\circ$ であるが、 90° にすることが好ましい。

【0390】本発明の光学補償フィルムの好ましい配置形態について、図6、図7及び図8を用いて説明する。

【0391】本発明の光学補償フィルムの配置形態としては、駆動用液晶セルのガラス基板又はプラスチック基板と偏光子の間であればTN型TF-T液晶装置に様々な形態で配置して使用することが可能である。

【0392】本発明の光学補償フィルムは当該液晶パネルの両面の各々の偏光子とセルのガラスまたはプラスチック基板の間に配置され、透過型パネルの場合における入射光側または出射光側のいずれの側にも配置することができる。または片面に同様に光学補償フィルムを1枚または2枚以上に配置しても差し支えない。

【0393】また、本発明の目的をより効果的に発現させる光学補償フィルムの配置方法は、前記駆動用液晶セルに最も近い基板のラビング方向に前記光学補償フィルムの透明支持体面が接触する方向に光学補償フィルムを配置し、かつ光学補償フィルムの透明支持体の最大屈折率方向が前記液晶セルに最も近い基板に接しているラビング方向に実質的に直交した方向が好ましい。実質的に直交とは、当該各々の基準方向とのなす角が 80° から 100° の範囲であり、好ましくは 87° 以上 93° 以下、さらに好ましくは 89° 以上 91° 以下であるが、本質的に 90° であることが好ましい。

【0394】図6、図7、図8は各々、本発明の光学補償フィルムが配置された液晶表示装置の一例を示す概念図である。

【0395】図6、図7、図8においては、液晶セル27の上下に光学補償フィルム29、29'が配置され、偏光子21、21'が搭載される。28、28'は液晶セルのラビング方向およびチルト方向を示す。24、24'は、光学異方性の液晶性化合物の配向方向を示す。24a、24bは光学異方性の液晶性化合物のチルト方向の概念図である。図6、図7、図8に示すように、光学補償フィルムのチルト角の形態は厚さ方向に連続的に変化する場合、一定の場合のいずれであっても効果がある。

【0396】特に光学補償フィルムの透明支持体側のチルト角が光学異方性作製時の空気界面のチルト角よりも高く、図6の24a、24bの液晶性化合物の概念図に示すような厚さ方向に対してチルト角が連続的に変化することは効果的である。光学補償フィルムの配置は、透明支持体側を液晶セル基板側とすることがさらに効果的である。24、24'の光学異方性の液晶性化合物の配向方向は、液晶性化合物を支持体面に投影した方向であり、これらの方向と、近接する透明支持体の面内における最大屈折率方向26、26'も各々実質的に直交することが求められる。実質的に直交とは前述同様である。光学補償フィルムには溶出ブロック層、光配向層、透明

支持体のプラズマ処理、有機酸基含有ポリマー層等が適宜設置されるが図6では省略してある。光学補償フィルムの層構成は実施例に詳細に示す。本発明の目的は、図6の構成が最も効果的に発現できる形態である。

【0397】本発明の光学補償フィルムは、図6のごとく偏光子と駆動用セルの間に設置される。偏光子にかえて、偏光子に偏光板保護フィルムとしてTACフィルムが両面に貼合された偏光板を用い上述の位置に設置されてもよく、または偏光板保護フィルムの駆動用セル側に、偏光板保護フィルムに代えて本発明の光学補償フィルムを用いてもよい。

【0398】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0399】実施例1

《光学補償フィルム1A、1Bの作製》以下のようにして、光学補償フィルム1A、1Bを各々、作製した。

【0400】《セルロースエステルフィルム支持体a1の作製》アセチル基の置換度2.00、プロピオニル基の置換度0.80、粘度平均重合度350のセルロースアセテートプロピオネート100質量部、エチルブタリルエチルグリコレート5質量部、トリフェニルフォスフェイト3質量部、塩化メチレン290質量部、エタノール60質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上げ溶解した。容器内は1.2気圧となった。このドープを安価濾紙(株)製の安価濾紙No.244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート5質量部、チヌビン326(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)6質量部、チヌビン109(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)4質量部、チヌビン171(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)5質量部、を塩化メチレン94質量部とエタノール8質量部を混合し攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。上記ドープ100質量部に対して前記紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタチックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度30℃で流延した。ステンレスベルトの裏面から25℃の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は100質量%であった。次いで同時二軸延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を巾方向と流延方向(長さ方向)に同時に変化させることで、120℃で巾方向に1.65倍、流延方向(長さ方向)に1.1倍延伸した。延伸終了後、一旦、フィルム温度を80℃まで冷却した後、周速の異なるローラーを用いて130℃で

長さ方向に1.1倍延伸した。更にローラー搬送しながら130℃で10分間乾燥させ、膜厚100μmのセルロースエステルフィルム(セルロースエステルフィルム支持体a1)を得た。

【0401】セルロースエステルフィルム支持体a1は、コア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にターバーテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度250℃のエンボスリングを押し当て、厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

【0402】得られたフィルムロールからフィルムの巾方向の中央部からサンプリングし選相軸方向の屈折率 N_x 、進相軸方向の屈折率 N_y 、厚さ方向の屈折率 N_z を下記により測定し、 R_0 、 R_1 をそれぞれ算出したところ、中央部で、84.0nm、175nmであった。

【0403】ここで $R_0 = (N_x - N_y) \times d$ 、 $R_1 = ((N_x + N_y) / 2 - N_z) \times d$

但し、 d はフィルムの厚み(nm)である。また、選相軸の方向は、各サンプル共、フィルムの巾方向に対し±1.6度の範囲に収まっていた。

【0404】自動屈折計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて、23℃、55%RHの環境下で、波長が590nmにおいて、3次元屈折率測定を行い、屈折率 N_x 、 N_y 、 N_z を求めた。また、下記に記載の方法を用いて、水分率測定した結果、1.8%であった。

【0405】《水分率測定方法》セルロースエステルフィルム試料を10cm²の大きさに断裁し、23℃、80%RHの条件下で48時間放置した後、その質量を測定し W_1 とした。ついで、該フィルムを、120℃で45分間加熱乾燥処理を施した後、その質量を測定し W_2 とした。各々得られた測定値から下記計算式により、23℃、80%RHにおける水分率を測定する。

【0406】

水分率(%) = $((W_1 - W_2) / W_2) \times 100$

《配向層の作製》つづいて、以下の方法によりセルロースエステルフィルム支持体a1上に配向層を塗設して、以下のように配向層を作製した。

【0407】(配向層Aの作製)上記セルロースエステルフィルム支持体a1にゼラチン薄膜(0.1μm)を塗設し、直鎖アルキル変性ポリビニルアルコール(MP203;クラレ(株)製)メタノール/水=1:4溶液をワイヤーバー#3により塗布した。これらを80℃温風に乾燥させた後、支持体の面内において、セルロースエステルフィルム支持体a1の屈折率が最大の方向と直交する方向にラビング処理を行い、配向層を形成した。これを配向層Aとする。

【0408】(配向層Bの作製)上記セルロースエステルフィルム支持体a1にゼラチン薄膜(0.1μm)を塗設し、下記に示す構造を有するアルキル変性ポリビニ

(37)

特開2002-236216

71

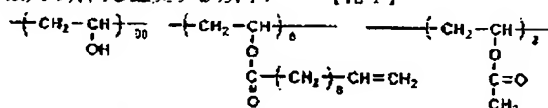
72

ルアルコール：メタノール／水＝1：4溶液をワイヤー
バー#3により塗布した。これを65℃温風にて乾燥さ
せた後、支持体の面内において、セルロースエステルフ
ィルム支持体a1の屈折率が最大の方と直交する方向※

＊にラビング処理を行い、配向層を形成した。これを配向
層Bとする。

【0409】

【化4】



【0410】尚、ラビング処理した光学補償フィルムの
方向については、配向層を塗布した支持体を配向層面側
からみて直線状にラビングした方向をY軸の+方向とみ
なし、それに直交するX軸を同様に支持体面内に設定
し、基準配置とした。以後、光学補償フィルム面の面内
方向の特定については、とくに断わらない限りラビング
方向を基準として同様に行った。

【0411】上記で作製した、配向層A、Bの特性と液
晶性化合物の組み合わせによって得られる液晶性化合物
の配向特性は以下の手順で決定した。各配向層（A、B
の2種類）と、下記に記載の溶液LC-1、LC-2を
各々、組み合わせて、各配向層の特性を検討した。液晶
性化合物溶液LC-1、LC-2の液晶性に関しては、
いずれもエナンチオトロピックなネマティック層を発現
することが判っている。

【0412】配向特性の検討方法としては、配向層を塗
布したスライドガラスを用いてそれぞれの配向処理を行※

※い、溶液LC-1、LC-2を配向層上に塗布後溶剤を
乾燥させ、配向層がアンチパラレルになるよう合わせ
た。さらに、ホットステージを用いて、液晶温度範囲で
オルソスコープ像、コンスコープ像の観察を行い、さら
に自動復屈折計を用いてアンチパラレル処理を行った際
の平均チルト角を測定した。

【0413】更に、それぞれの配向層に溶液LC-1、
LC-2を塗布、乾燥、熱処理を行い、液晶性化合物の
片面のみに配向層を配置し、もう片面は空気界面となる
ような試料を作製し、これを上記記載と同様に、観察、
測定を行い、液晶性化合物と配向層の組み合わせにより
得られる平均チルト角の値を得た。

【0414】各々の液晶性化合物を含む層を硬化させた
層はいずれも膜厚0.9μmの光学異方層であった。こ
れらのフィルムの平均チルト角を王子計測製KOBRA
を用いて測定した。

【0415】

(LC-1の組成)

MEK	89.5部
化合物1	2部
化合物2	4部
化合物3	3部
イルガキュア-369 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)	1.5部

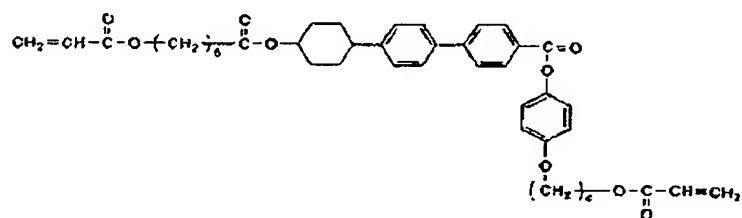
(LC-2の組成)

MEK	89.5部
化合物1	3部
化合物2	3部
化合物3	5部
イルガキュア-369 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)	1.5部

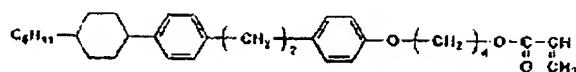
【0416】

★49★【化5】

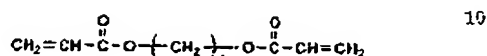
化合物1



(38) 特開2002-236216
73 74
【0417】 * * 【化6】
化合物2



【0418】 * 【0419】
【化7】
化合物3



※

配向層	液晶溶液	アンチパラレル処理	平均チルト角
A	LC-1	4°	36°
A	LC-2	4°	7°
B	LC-1	ホメオトロピック	83°
B	LC-2	ホメオトロピック	47°

この結果から、配向層A、Bのプレチルト角は、各々、約5°以下、80°以上であり、溶液LC-1は空気界面で高いチルト角を、LC-2は空気界面で低いチルト角を与えることが示された。

【0420】《光学補償フィルムの作製》次に、光学補償フィルムを以下のように作製した。

【0421】《光学補償フィルム1Aの作製》上記で作製した配向層A上に、前記溶液LC-1をワイヤバー#5を用いて塗設した。さらにこれを55度の気流状態で30秒乾燥、次いで75度、30秒熱処理を行い、98kPaで60秒間窒素バージした後、酸素濃度0.1%条件下で450mJ/cm²の紫外線により硬化させた膜を作製した。こうして得られた1層の液晶配向層を有する光学補償フィルム1Aを得た。

【0422】《光学補償フィルム1Bの作製》上記で作製した配向層B上に前記の溶液LC-2をワイヤバー#5を用いて塗設した。さらにこれを55度の気流状態で30秒乾燥、次いで75度30秒熱処理を行い、98kPaで60秒間窒素バージした後、酸素濃度0.1%条件下で450mJ/cm²の紫外線により硬化させた膜を作製した。こうして得られた1層の液晶配向層を有する光学補償フィルム1Bを得た。

【0423】次に、以下の方法により、光学補償フィルム1A、1Bについて視野角測定を行った。

【0424】光学補償フィルム1A、2Aについてそれぞれ、以下のように液晶セルの観察側ガラス基板と偏光板の間に配置して貼合し、パネルで評価した。この光学補償フィルムは、液晶セル側が支持体に接し、液晶セルの近接する基板面のラビング方向が本発明の光学補償フィルム1A、1Bのラビング軸-Y方向と一致するように配置し、当該ラビング軸と偏光板透過軸が直交するように貼合した。液晶セルは、NEC製15インチディスプレイMulti Sync LCD1525Jのあ

らかじめ貼合されていた光学補償フィルムおよび偏光板を剥がしたものを使用した。こうして得られた本発明の光学補償フィルムを貼合した液晶パネルを、ELDIM社製E2-contrastにより視野角を測定した。視野角は、液晶パネルの白表示と黒表示時のコントラスト比が10以上を示すパネル面に対する法線方向からの傾き角の範囲であらわした。その結果、本発明の光学補償フィルムについて得られた視野角の値を表1に示した。

【0425】《光学補償フィルム2A、2Bの作製》アセチル基の置換度1.60、プロピオン基の置換度1.20、粘度平均重合度400のセルロースアセートプロピオネート100質量部、エチルフタリルエチルグリコレート5質量部、トリフェニルフォスフェイト3質量部、塩化メチレン290質量部、エタノール60質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上げ溶解した。容器内は1.2気圧となった。このドープを安積濾紙（株）製の安積濾紙No.244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。また、これとは別に、上記セルロースアセートプロピオネート5質量部、チヌピン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6質量部、チヌピン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌピン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）及びAEROSIL R972V（日本アエロシル（株）製）1質量部を塩化メチレン94質量部とエタノール8質量部を混合し、攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。上記ドープ100質量部に対して前記紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度30℃で濾延した。ステンレスベルトの裏面から25℃の温度の温水を接触させて温度制御された

75

ステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は100質量%であった。次いで同時二軸延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を巾方向と流延方向（長さ方向）に同時に変化させることで、120℃で巾方向に1.2倍、流延方向（長さ方向）に1.05倍延伸した。延伸終了後、一旦、フィルム温度を80℃まで冷却した後、周速の異なるローラーを用いて130℃で長さ方向に1.1倍延伸した。更にローラー搬送しながら130℃で10分間乾燥させ、膜厚100μmのセルロースエステルフィルム（セルロースエステルフィルム支持体a2）を得た。

【0426】セルロースエステルフィルム支持体a2は、コア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にテーパテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度250℃のエンボスリングを押し当て、厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

【0427】得られたフィルムロールからフィルムの巾方向の中央部からサンプリングし遅相軸方向の屈折率 N_x 、進相軸方向の屈折率 N_y 、厚さ方向の屈折率 N_z を光学補償フィルム1A、1Bの作製、評価と同様にし、 R_e 、 R_i をそれぞれ算出したところ、いずれも中央部で、34.0nm、175nmであった。

【0428】また、遅相軸の方向は、各サンプル共、フィルムの巾方向に対し±1.3度の範囲に収まっていた。前述の方法で水分率測定した結果、2.1%であった。

【0429】この支持体を用いて、光学補償フィルム1A、1Bの作製時と同様にその支持体上に配向層を調製し、さらに、続けて液晶性化合物を塗布して光学補償フィルム2A、2Bを得た。なお、ラビング処理した光学補償フィルムの方角も同様にした。

【0430】次に、作製した光学補償フィルム2A、2Bについて視野角測定を行った。得られた視野角の値を表1に示した。

【0431】《光学補償フィルム3A、3Bの作製、評価》アセチル基の置換度2.30、プロピオニル基の置換度0.5、粘度平均重合度300のセルロースアセテートプロピオネート100質量部、エチルフタルエチルグリコレート5質量部、トリフェニルフォスフェイト3質量部、塩化メチレン290質量部、エタノール60質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上げ溶解した。容器内は1.2気圧となった。

【0432】このドープを安積濾紙（株）製の安積濾紙No.244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。また、これとは別に、上記セルロ

(39)

特開2002-236216

76

ースアセテートプロピオネート3質量部、チヌビン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）3質量部、チヌビン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌビン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）5質量部を塩化メチレン90質量部とエタノール10質量部を混合し攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。

【0433】上記ドープ100質量部に対して紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度35℃で流延した。ステンレスベルトの裏面から35℃の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は70質量%であった。

【0434】次いで、120℃のオープン内でロール搬送しながら、オープン入り口直後のロール周速に対してオープン出口直前のロール周速を2.7倍になるようにして、流延方向（フィルムの長尺方向）に2.7倍延伸した。延伸後、直ちに60℃まで冷却した。更にテンターを用いてウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を固定のまま、140℃で5分乾燥させ、膜厚165μmのセルロースエステルフィルム（セルロースエステルフィルム支持体a3）を得た。

【0435】セルロースエステルフィルム支持体a3は、コア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にテーパテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度270℃のエンボスリングを押し当て、10μmの厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

【0436】得られたフィルムロールからフィルムの巾方向の中央部からサンプリングし遅相軸方向の屈折率 N_x 、進相軸方向の屈折率 N_y 、厚さ方向の屈折率 N_z を上記と同様に測定し、 R_e 、 R_i をそれぞれ算出したところ、中央部で、197nm、155nmであった。

【0437】また、遅相軸の方向は、フィルムの巾方向の中央部では長尺方向（製膜方向）に対して0度、端部は0.9度と-0.9度となっていた。前述の方法で水分率測定した結果、2.0%であった。

【0438】この支持体を用いて、光学補償フィルム1A、1Bの作製と同様にその支持体上に配向層を調製し、さらに、続けて液晶性化合物を塗布して光学補償フィルム3A、3Bを得た。

【0439】なお、ラビング処理した光学補償フィルムの方角については、同様にした。作製した光学補償フィルム3A、3Bについて上記記載の方法と同様に視野角測定を行った。得られた視野角の値を表1に示した。

【0440】《光学補償フィルム4A、4Bの作製》セ

59

(41)

特開2002-236216

79

80

光学補償フィルム 試料 No.	視野角 左	視野角 右	視野角 上	視野角 下	備考
1 A	60°	60°	45°	30°	本発明
1 B	60°	60°	40°	30°	本発明
2 A	60°	60°	40°	30°	本発明
2 B	60°	60°	40°	30°	本発明
3 A	65°	65°	45°	30°	本発明
3 B	60°	60°	45°	30°	本発明
4 A	65°	65°	40°	35°	本発明
4 B	60°	60°	45°	30°	本発明
5 A	65°	65°	45°	35°	本発明
5 B	60°	60°	40°	30°	本発明
保護フィルム1	35°	35°	25°	20°	比較例

【0453】表1から、本発明の光学補償フィルムは比較と比べて、極めて高い視野角改善効果を示すことが明らかである。

【0454】実施例2

《偏光板の作製》

(保護フィルム1の作製) アセチル基の置換度2.9

2. 粘度平均重合度300のセルローストリアセテート100質量部、エチルワタリルエチルグリコレート2質量部、トリフェニルフォスフェイト10質量部、塩化メチレン350質量部、エタノール50質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上げ溶解した。容器内は1.2気圧となった。

【0455】このドープを安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。

【0456】また、これとは別に、上記セルローストリアセテート5質量部、チヌビン326(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)3質量部、チヌビン109(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)7質量部、チヌビン171(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)5質量部、及びAEROSIL 200V(日本アエロジル(株)製)1質量部を塩化メチレン90質量部とエタノール10質量部を混合し攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。上記ドープ100質量部に対して紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタチックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度35℃で淹延した。ステンレスベルトの裏面から35℃の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。

【0457】剥離時のウェブ中の残留溶媒量は70質量%

*%であった。次いで剥離したウェブの両端を固定しながら120℃で10分間乾燥させ、膜厚80μmのセルロースエステルフィルム(保護フィルム1)を得た。

【0458】実施例1で得られた光学補償フィルム5A、5Bをそれぞれ60℃、2mol/lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に2分間浸漬し水洗した後、100℃で10分間乾燥しアルカリ酸処理セルロースエステルフィルムを得た。

【0459】また、厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に浸漬し、50℃で4倍に延伸して偏光膜(偏光子1)を作った。

【0460】上記偏光子1の片面にアルカリ酸処理した光学補償フィルム5A、5Bの支持体面側を、その反対面に保護フィルム1を同様にアルカリ酸処理保護したものを、完全酸化したポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として用いて各々貼り合わせ偏光板を作製した(偏光板A、B)。偏光子の偏光軸とセルロースエステルフィルム支持体の巾方向とのなす角度は、偏光軸の吸収軸と光学補償フィルムのラビング軸が平行になるように貼り合わせた。

【0461】以上のように作製した偏光板は、液晶セルの観察側基板面上に、当該基板面のラビング方向が光学補償フィルム5A、5Bの+Y方向と一致するように配置貼台した。また、液晶セルの反対側の面に保護フィルム1のみから作製した偏光板を、透過軸が近接する基板のラビング軸と平行になるように配置した。

【0462】なお、ラビング処理した光学補償フィルムの方向については、実施例1に従った。

【0463】次に、実施例1の方法に従い、作製した偏光板A、Bを貼合した液晶パネルについて視野角測定を行った。その結果、本発明の偏光板について得られた視野角の値を下記に示す。

【0464】

視野角

	左	右	上	下
液晶パネル(偏光板A使用)	60°	60°	40°	30°

81	(42)	特開2002-236216	82
液晶パネル（偏光板B使用） 60° 比較（保護フィルム1使用） 35°	60° 40° 30° 35° 25° 20°	巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にテーバーテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度250℃のエンボスリングを押し当て、厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。	【0469】（製造方法2）表2に示すセルロース樹脂（詳細な内容は下記に記載）を100質量部、エチルфтаリルエチルグリコレート5質量部、トリフェニルフォスフェイト3質量部、塩化メチレン290質量部、エタノール60質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上げ溶解した。容器内は1.2気圧となった。
上記から、本発明の偏光板は、実施例1に記載の保護フィルムを組み込んだ比較の液晶パネルと比べ、極めて高い視野角改善効果を示すことが明らかである。	10	【0470】このドープを安積濾紙（株）製の安積濾紙No.244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート3質量部、チヌビン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）3質量部、チヌビン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌビン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）5質量部を塩化メチレン90質量部とエタノール10質量部を混合し攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。	20
【0465】実施例3	30	【0471】上記ドープ100質量部に対して紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度30℃で流延した。ステンレスベルトの裏面から25℃の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は100質量%であった。	40
《セルロースエステルフィルム支持体1～11の製造》 下記の製造方法1を用いて表2に記載のセルロースエステルフィルム支持体1～5、製造方法2を用いて表2に記載のセルロースエステルフィルム支持体6～10、製造方法3を用いて表2に記載のセルロースエステルフィルム支持体11を各々、製造した。	50	【0472】次いで、120℃のオープン内でロール搬送しながら、オープン入り口直後のロール周速に対してオープン出口直前のロール周速を1.15倍になるようにして、流延方向（フィルムの長尺方向）に1.15倍延伸した。延伸後、直ちに60℃まで冷却した。更にテンターを用いてウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を固定のまま、140℃で5分乾燥させ、膜厚80μmのセルロースエステルフィルムを得た。	50
【0466】（製造方法1）表2に示すセルロース樹脂（詳細な内容は下記に記載）を100質量部、エチルфтаリルエチルグリコレート5質量部、トリフェニルフォスフェイト3質量部、塩化メチレン290質量部、エタノール60質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上げ溶解した。容器内を1.2気圧に調整した。このドープを安積濾紙（株）製の安積濾紙No.244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。		【0473】このセルロースエステルフィルムは、コア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にテーバーテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度270℃のエンボスリングを押し当て、10μmの厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。	
【0467】また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート5質量部、チヌビン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6質量部、チヌビン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌビン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）及びAEROSIL R972V（日本アエロシル（株）製）をそれぞれ1質量部を塩化メチレン94質量部とエタノール8質量部を混合し攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。上記ドープ100質量部に対して前記紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度30℃で流延した。ステンレスベルトの裏面から25℃の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は100質量%であった。		【0474】（製造方法3）製造方法1と同様に行った。但し、延伸条件は以下のように変更した。同時二軸延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を巾方向と流延方向（長尺方向）	
【0468】次いで同時二軸延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を巾方向と流延方向（長さ方向）に同時に変化させることで、120℃で巾方向に1.05倍、流延方向（長さ方向）に1.15倍延伸した。延伸終了後、一旦、フィルム温度を80℃まで冷却した後、周速の異なるローラーを用いて130℃で長さ方向に1.05倍延伸した。更にローラー搬送しながら130℃で10分間乾燥させ、膜厚100μmのセルロースエステルフィルムを得た。製造方法1により作製したセルロースエステルフィルムは、コア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに			

(43)

特開2002-236216

83

84

に同時に変化させることで、120℃で巾方向に1.05倍、凍延方向（長さ方向）に1.4倍延伸した。延伸終了後、一旦、フィルム温度を80℃まで冷却した後、周速の異なるローラーを用いて130℃で長さ方向に1.1倍延伸した。

【0475】上記記載の製造法1～3の各々に用いたセルロース樹脂の詳細を下記に示す。

セルロース樹脂1：アセチル基置換度2.65のセルロースアセテート（数平均分子量170000）

セルロース樹脂2：アセチル基置換度2.92のセルロースアセテート（数平均分子量200000）とアセチル基置換度2.45のセルロースアセテート（数平均分子量100000）を混合し、混合後の平均アセチル基置換度が2.65となるように調整した。

【0476】セルロース樹脂3：アセチル基置換度2.51のセルロースアセテート（数平均分子量150000）とアセチル基置換度2.86のセルロースアセテート（数平均分子量180000）を混合し、混合後の平均アセチル基置換度が2.65となるように調整した。

【0477】セルロース樹脂4：アセチル基置換度2.10、プロピオン基置換度0.80（数平均分子量120000）

セルロース樹脂5：アセチル基置換度1.80、プロピオン基置換度0.90（数平均分子量120000）

セルロース樹脂6：アセチル基置換度2.92のセルロースアセテート（数平均分子量200000）

本発明に係るセルロースエステル樹脂の数平均分子量

は、高速液体クロマトグラフィーを用いたGPC（ゲル※

※パーミエーションクロマトグラフィー）により測定した。以下に測定条件を示す。

【0478】《測定条件》

溶媒：メチレンクロライド

カラム：Shodex K806、K805、K803G（昭和電工（株）製を3本接続して使用した。）

カラム温度：25℃

試料濃度：0.1質量%

検出器：RI Model 504（GLサイエンス社製）

ポンプ：L6000（日立製作所（株）製）

流量：1.0ml/min

校正曲線：標準ポリスチレンSTK standard（ポリスチレン（京ソー（株）製）の数値の分子量を用意し校正曲線を作成してセルロースエステルの数平均分子量に換算した。）

また、得られたセルロースエステルフィルム支持体1～11の各々について、面内方向のリターデーション値（ R_0 （nm）、厚み方向のリターデーション値 R_t （nm）、 R_t/R_0 ）測定を自動複屈折計KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて、23℃、55%RHの環境下で、波長が590nmにおけるリターデーションの角度特性値を得た。

【0479】上記記載のセルロースエステルフィルム支持体1～11の特性を表2に示す。

【0480】

【表2】

セルロースエステル フィルム支持体No.	樹脂	製造方法	膜厚 (μm)	R_0 (nm)	R_t (nm)	R_t/R_0
1	1	製造方法1	100	66.0	70.1	1.06
2	2	製造方法1	100	65.0	72.1	1.11
3	3	製造方法1	100	70.0	64.1	0.92
4	4	製造方法1	100	69.0	73.5	1.07
5	6	製造方法1	100	15.1	54.0	3.58
6	1	製造方法2	80	55.2	50.8	0.92
7	2	製造方法2	80	54.6	58.8	1.08
8	3	製造方法2	80	60.1	52.5	0.87
9	4	製造方法2	80	63.2	70.8	1.12
10	5	製造方法2	80	65.0	72.3	1.11
11	1	製造方法3	100	152.1	81.0	0.53

【0481】《光学補償フィルム試料Aの作製》表3に示すように、セルロースエステルフィルム支持体1に後述するプラズマ処理を施した後、後述する溶出ブロック層2、配向層2、光学異方層（LC-2）を順次積層し、光学補償フィルム試料Aを作製した。

【0482】《光学補償フィルム試料B～Oの作製》光

学補償フィルム試料Aの作製において、表3に示す構成を用いる以外は同様にして、光学補償フィルム試料B～Oを各々、表3に示すように作製した。

【0483】

【表3】

(44)

特開2002-236216

85

86

光学異方体		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
光学異方層	液晶層2	○	—	○	—	○	—	—	○	○	○	○	○	○	○	—
	液晶層1	—	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—
光配向層	配向層2	○	—	○	—	○	—	—	○	○	○	○	○	○	○	—
	配向層1	—	○	—	○	—	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—
溶出ブロック層	2	○	—	—	—	—	—	○	—	—	—	○	—	—	○	—
	1	—	—	—	—	—	○	—	○	○	○	—	○	○	—	—
有機酸ポリマー層		—	○	○	○	○	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—
プラズマ処理		○	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	—	○	—
セルロースエステルフィルム支持体No.		1	2	3	4	5	1	3	4	6	7	8	9	10	11	—

【0484】光学薄膜フィルム試料の作製に当たって用いたプラズマ処理、有機酸基含有ポリマー層の塗設、溶出ブロック層1または2の作製、配向層1または2の塗設、液晶層1または2の塗設等について、下記に詳細に示す。

【0485】《プラズマ処理》

装置1：連続大気圧プラズマ放電処理装置（図9に概略図を示す）

電源：ハイデン研究社製PHF-4K

電源周波数：10kHz

装置1を使用し、表2に示す構成で透明樹脂フィルムを必要試料に対してプラズマ処理した。

【0486】電源出力：400W/m²

処理ガス：アルゴン：酸素：水素=10：1：0.38

（圧力比）の割合となるようにマスフローコントローラ＊

（活性線硬化層用塗布組成物）

ジヘンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体 70g

ジヘンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体 15g

ジヘンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分 15g

ジエトキシベンゾフェノン光反応開始剤 4g

プロピレングリコールモノメチルエーテル 75g

メチルエチルケトン 75g

（溶出ブロック層2の作製）セルロースエステルフィルム

支持体上に下記ポリマー塗布液を調整し、乾燥膜厚が

0.2μmとなるようにワイヤーバー塗布して乾燥し ※

（ポリマー塗布液の調製）

ポリビニルピロリドン（数平均分子量110万） 1g

溶媒組成 水：メタノール：プロピレングリコールモノメチルエーテル

=50：45：5（質量比） 200g

《配向層の塗設》

（配向層1の塗設）セルロースエステルフィルム支持体上に塗設された溶出ブロック層の上にサンエバー5291（日産化学製）を乾燥膜厚が0.1μmとなるように押し出しコーティング機で塗布した。これを110℃3時間乾燥させた後、ラビング処理を行い、配向層を形成した。ラビング処理の方向は、x方向に対して支持体面内で直交した方向とした。

【0491】（配向層2の塗設）セルロースエステルフィルム支持体上に前記プラズマ処理または有機酸基含有

＊で流量を制御し、ミキサーで混合したものを処理室へ導入した。処理時間は60秒とした。

【0487】《有機酸基含有ポリマー層の塗設》酢酸ビニル：無水マレイン酸：マレイン酸=2：1：1（モル比）の共重合体50gを無水アセトン500gと酢酸エチル500g中に溶解し、セルロースエステルフィルム支持体に乾燥膜厚が100nmとなるようにワイヤーバーで塗布、乾燥した。

20 【0488】《溶出ブロック層の作製》

（溶出ブロック層1の作製）セルロースエステルフィルム支持体上に下記活性線硬化層用塗布組成物をワイヤーバー塗布し乾燥後、窒素雰囲気下200mJ/cm²（365nmの光量）の紫外線を照射して硬化した。硬化後の溶出ブロック層の膜厚は3μmであった。

【0489】

※た。

【0490】

ポリマーが塗設された上に直鎖アルキル変性ポリビニルアルコール（MP203；クラレ（株）製）を水：メタノール=60：40（質量比）の1質量%の溶液を作製し、乾燥膜厚が0.2μmとなるように押し出しコーティング機で塗布した。これらを80℃温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い、配向層を形成した。ラビング処理の方向は、x方向に対して支持体面内で直交した方向とした。この配向層は溶出ブロック層としても機能できる。

【0492】《液晶層の塗設》

(45)

特開2002-236216

89

99

定し視野角とした。

*に示す。

【0501】但し、光学補償フィルム試料Oは光学異方層が存在しないときの結果である。得られた結果を表4*

【0502】
【表4】

光学異方性	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
光学異方層の平均チルト角(°)	30	27	30	27	30	27	27	30	30	30	30	30	30	30	~
視野角(上)(°)	46	51	45	52	30	45	43	53	47	49	48	52	53	35	24
視野角(下)(°)	66	69	65	72	48	62	53	73	69	73	70	73	75	49	47
視野角(左)(°)	69	71	61	74	49	67	60	75	64	67	63	75	76	43	41
視野角(右)(°)	69	71	61	74	49	67	60	75	64	67	63	75	76	43	41
	本発明	本発明	本発明	本発明	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	比較例	比較例

【0503】表4から、比較の試料と比べて、本発明の光学補償フィルムは液晶ディスプレイの視野角特性を著しく改良できることが明らかである。

【0504】実施例4

実施例3に記載の光学補償フィルム試料Aの作製において、プラズマ処理を行わないで、それ以外は同様にしてA'を作製した。光学特性は全く同じであった。

【0505】実施例3のKにおいて有機酸基含有ポリマー層を設置しないで、それ以外は同様にK'を作製した。光学特性は全く同じであった。

【0506】これらの試料について、以下の密着性試験を行った。JIS K 5400に準拠した着目試験を行った。具体的には塗布面上に1mm間隔で縦、横に11本の切れ目をいれ、1mm角の着目目を100個つくった。この上にセロハンテープを貼り付け、90度の角度で素早く剥がし、剥がれずに残った着目目の数をmとしm/100として表した。

【0507】

○：0 ≤ m < 30 密着性が高く優れている
△：31 ≤ m < 50 若干剥離するが実用上問題がないレベル
×：51 ≤ m < 100 剥離が目立ち実用上問題がある。

※

寸法変化(%) = (劣化試験後の長さ / 劣化試験前の長さ - 1) × 100
光学補償フィルムH 光学補償フィルムH'

寸法変化 0.02% - 0.5%

上記の結果より、セルロースエステルフィルム支持体への可塑剤添加は寸法変化が軽減できることが判る。特に光学特性が重要な液晶表示装置に光学補償フィルムを用いる場合は、寸法変化による光学特性の変化が小さいことが望ましいことは明らかである。

【0513】実施例3の他の試料でも同様に試料を作製★

(樹脂フィルム1の作製)

セルローストリアセート
エチルフタリルエチルグリコレート
トリフェニルフォスフェート
メチレンクロライド
メタノール
超微粒子シリカ(アエロジル200：日本アエロジル(株)製)

100質量部

2質量部

8.5質量部

430質量部

90質量部

0.01質量部

※【0508】

試料No. A A' K K'
密着性 ○ △ ○ △

上記の結果より、セルロースエステルフィルム支持体上にプラズマ処理を施すこと、あるいは有機酸基含有ポリマー層を設置することにより、本発明の光学補償フィルムの密着性が著しく向上することが判る。

【0509】実施例3の他の試料においてもプラズマ処理あるいは有機酸基含有ポリマー層の設置の効果を同様に比較を行ったところ、密着性の向上が認められた。

【0510】実施例5

支持体1の製造において、エチルフタリルエチルグリコレート5質量部およびトリフェニルフォスフェート3質量部を添加しない以外は支持体1と同様に製造方法1に従い支持体1'を作製した。これに、表2の光学補償フィルムHと同様な層構成を有する光学補償フィルムH'を作製した。光学補償フィルムHとH'を1m×50cmサイズに切断し80℃、90%RH雰囲気下で50時間劣化試験を行った。

【0511】光学補償フィルムにおけるセルロースエステルフィルム支持体の面内の最大屈折率を与える方向の寸法変化を上記劣化処理前後で比較を行った。

【0512】

★し評価したところ全ての試料において寸法変化が軽減できた。

【0514】実施例6

以下の方法により偏光板保護フィルムを作製した。

【0515】

91

上記組成物を密閉容器に投入し、加圧下で80℃に保温し、攪拌しながら完全に溶解してドーブ組成物を得た。次にこのドーブ組成物を濾過し、冷却して35℃に保ちステンレスバンド上に均一に流延し、剥離が可能になるまで溶媒を蒸発させたところで、ステンレスバンド上から剥離した。剥離後の残留溶媒量50質量%～55質量%の間の乾燥ゾーン内でテンターによって幅保持しながら乾燥を進行させ、さらに、多数のロールで搬送させながら残留溶媒量1質量%以下となるまで乾燥させ、膜厚80μmのフィルムを得た。

【0516】《偏光板の作製》厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを沃素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に浸漬し、50℃で4倍に延伸して偏光子を作製した。この偏光子の両面に60℃で2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液中に2分間浸漬し水洗した後100℃で10分間乾燥した80μmの上記偏光板保護フィルムを完全酸化したポリビニルアルコール5%水溶液の粘着剤を用いて貼り合わせ偏光板を作製した。

【0517】実施例3で作製した各々の光学補償フィルムと上記偏光板を、偏光板の透過軸に対して光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体の面内最大屈折率を与える方向と略平行になり、かつ光学異方層が偏光板保護フィルム側になるようにアクリル系接着剤を用いて貼付した。

【0518】一方、実施例3で作製したセルロースエステルフィルム支持体の紫外線吸収剤であるチヌビン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6質量部、チヌビン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌビン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）1質量部に変えて2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノンを含む2質量部添加して同様に光学補償フィルムを作製し上記偏光板と同様に貼付した。

【0519】また、実施例3で作製したセルロースエステルフィルム支持体の紫外線吸収剤であるチヌビン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6質量部、チヌビン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌビン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）1質量部を添加しない以外同様に同様に光学補償フィルムを作製し上記偏光板と同様に貼付した。

【0520】これらの光学補償フィルムを貼付した偏光板を、光学補償フィルムを貼付した側からフィルム面の法線方向よりキセノンランプウェザーメーターで照度7万ルクス、40℃で500時間強制劣化を行った。これらの光学補償フィルムを貼付した偏光板を実施例3と同様の構成になるように液晶ディスプレイに設置した。劣化試験前は全ての試料で液晶ディスプレイの白表示、および黒表示であった。

(47)

特開2002-236216

92

【0521】光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体に2-〔5-クロロ（2H）-ベンゾトリアゾール-2-イル〕-4-メチル-6-（tert-ブチル）フェノールと2-〔2H-ベンゾトリアゾール-2-イル〕-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェノールを含む試料、および2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノンを含む試料は、劣化試験後も白黒表示に変化は認められなかった。また実施例3と同様の視野角特性を示した。しかしながら、光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体に紫外線吸収剤を含まない試料は、劣化試験により白黒表示がやや劣化し、特に黒表示時に光が若干漏れるためにコントラストの低下が認められた。

【0522】このことより、光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体に紫外線吸収剤を含むことは耐久性を向上する点でより好ましいことが判明した。

【0523】実施例7

実施例6で作製した偏光子に偏光板保護フィルムを貼付した偏光板について、液晶セル側となる偏光板保護フィルムを実施例3で作製した光学補償フィルムD、L、Mにかえて偏光板を作製した。すなわち光学補償フィルムD、L、Mをそれぞれ2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液に60℃で2分間浸漬し水洗を行った後、100℃で10分間乾燥し、次いで、光学補償フィルムの異方層を有する側が偏光子側になるようにアクリル系接着剤を用いて、偏光子の透過軸が光学補償フィルムの支持体の最大屈折率を与える方向と一致するようにして、貼付し、それぞれ偏光板とした。

【0524】これらの光学補償フィルムD、L、Mを用いて作製した偏光板を用い実施例3と同様にして、NEC製LA-1529HMのTFT-TN液晶パネルの偏光板を剥がした後、これに代えて上記光学補償フィルムD、L、Mを用いて作製した偏光板を光学補償フィルムと液晶セルのラビング方向をあわせて組み込んだ。実施例3および実施例6と同様に液晶ディスプレイの白色/黒色表示時のコントラスト比、上下左右の視野角について評価したところ本発明の効果が確認された。

【0525】実施例8

《セルロースエステルフィルム支持体12～22の製造》下記の製造方法4を用いて表5に記載のセルロースエステルフィルム支持体12～16、製造方法5を用いて表5に記載のセルロースエステルフィルム支持体17～21、製造方法6を用いて表5に記載のセルロースエステルフィルム支持体22を各々、製造した。

【0526】（製造方法4）表5に示すセルロース樹脂（詳細な内容は下記に記載）を100質量部、エチルブタリルエチルグリコレート5質量部、トリフェニルフォスフェイト3質量部、塩化メチレン290質量部、エタノール60質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上

50

(48)

特開2002-236216

93

94

げ溶解した。容器内を1.2気圧に調整した。このドープを安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。

【0527】また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート5質量部、チヌビン326(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)6質量部、チヌビン109(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)4質量部、チヌビン171(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)及びAEROSIL R 972V(日本アエロシル(株)製)をそれぞれ1質量部を塩化メチレン94質量部とエタノール8質量部を混合し攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。

【0528】上記ドープ100質量部に対して前記紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度30℃で流延した。ステンレスベルトの裏面から25℃の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は100質量%であった。

【0529】次いで同時二軸延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を巾方向と流延方向(長さ方向)に同時に変化させることで、120℃で巾方向に1.21倍、流延方向(長さ方向)に1.04倍延伸した。延伸終了後、一旦、フィルム温度を80℃まで冷却した後、周速の異なるローラーを用いて130℃で長さ方向に1.01倍延伸した。更にローラー搬送しながら130℃で10分間乾燥させ、膜厚100μmのセルロースエステルフィルムを得た。製造方法4により作製したセルロースエステルフィルムは、コア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にテーパテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度250℃のエンボスリングを押し当て、厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

【0530】(製造方法5)表5に示すセルロース樹脂(詳細な内容は下記に記載)を100質量部、エチルブタリルエチルグリコレート5質量部、トリフェニルフォスフェイト3質量部、塩化メチレン290質量部、エタノール60質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上げ溶解した。容器内は1.2気圧となった。

【0531】このドープを安積濾紙(株)製の安積濾紙No. 244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。また、これとは別に、上記セルロースアセテートプロピオネート3質量部、チヌビン326(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)3質量部、チヌビン109(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)4質量部、チヌビン171(チバ・スベ

シャルティ・ケミカルズ(株)製)5質量部を塩化メチレン90質量部とエタノール10質量部を混合し攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。

【0532】上記ドープ100質量部に対して紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度35℃で流延した。ステンレスベルトの裏面から35℃の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は70質量%であった。

【0533】次いで同時二軸延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を巾方向と流延方向(長さ方向)に同時に変化させることで、120℃で巾方向に1.33倍、流延方向(長さ方向)に1.00倍延伸した。延伸終了後、一旦、フィルム温度を80℃まで冷却した後、周速の異なるローラーを用いて130℃で長さ方向に1.01倍延伸した。更にローラー搬送しながら130℃で10分間乾燥させ、膜厚80μmのセルロースエステルフィルムを得た。

【0534】このセルロースエステルフィルムは、コア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にテーパテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度270℃のエンボスリングを押し当て、10μmの厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止した。

【0535】(製造方法6)製造方法4と同様に行った。但し、延伸条件は以下のように変更した。同時二軸延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を巾方向と流延方向(長さ方向)に同時に変化させることで、120℃で巾方向に1.4倍、流延方向(長さ方向)に1.1倍延伸した。延伸終了後、一旦、フィルム温度を80℃まで冷却した後、周速の異なるローラーを用いて130℃で長さ方向に1.01倍延伸した。

【0536】上記記載の製造方法4～6の各々に用いたセルロール樹脂の詳細を下記に示す。

【0537】セルロース樹脂11：アセチル基置換度2.65のセルロースアセテート(数平均分子量170000)

セルロース樹脂12：アセチル基置換度2.92のセルロースアセテート(数平均分子量200000)とアセチル基置換度2.45のセルロースアセテート(数平均分子量100000)を混合し、混合後の平均アセチル基置換度が2.65となるように調整した。

【0538】セルロース樹脂13：アセチル基置換度2.51のセルロースアセテート(数平均分子量150000)とアセチル基置換度2.86のセルロースアセテート(数平均分子量180000)を混合し、混合後

(49)

特開2002-236216

95

96

の平均アセチル基置換度が2.65となるように調整した。

【0539】セルロース樹脂14：アセチル基置換度2.10、プロピオニル基置換度0.80（数平均分子量120000）

セルロース樹脂15：アセチル基置換度1.80、プロピオニル基置換度0.90（数平均分子量120000）

セルロース樹脂16：アセチル基置換度2.92のセルロースアセテート（数平均分子量200000）

セルロースエステル樹脂の数平均分子量の測定は、実施例3の記載と同様に実施した。また、得られたセルロー*

* スエステルフィルム支持体12～22の各々について、面内方向のリターデーション値 R_0 （nm）、厚み方向のリターデーション値 R_t （nm）、 R_t/R_0 （測定を自動屈折計KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて、23℃、55%RHの環境下で、波長590nmにおけるリターデーションの角度特性値を得た。

【0540】上記のセルロースエステルフィルム支持体12～22の特性を表5に示す。

【0541】

【表5】

セルロースエステル フィルム支持体 No.	樹脂	製造方法	膜厚 (μm)	R_0 (nm)	R_t (nm)	R_t/R_0
12	11	製造方法4	100	67.3	70.8	1.05
13	12	製造方法4	100	66.3	72.8	1.10
14	13	製造方法4	100	71.4	64.7	0.91
15	14	製造方法4	100	70.4	74.2	1.05
16	16	製造方法4	100	15.2	54.5	3.59
17	11	製造方法5	80	54.6	50.3	0.92
18	12	製造方法5	80	54.1	58.2	1.08
19	13	製造方法5	80	59.5	52.0	0.87
20	14	製造方法5	80	62.6	70.1	1.12
21	15	製造方法5	80	64.4	71.6	1.11
22	11	製造方法6	100	153.8	80.6	0.52

【0542】これらのフィルムの面内の最大屈折率方向は、製造方法4～6における流延方向にほぼ直交（略直交ともいう）しており、流延方向に対してすべて $\pm 1^\circ$ 以内であった。

【0543】《光学補償フィルムAAの作製》表6に示すように、セルロースエステルフィルム支持体12に後述するプラズマ処理を施した後、後述する溶出ブロック層2、配向層2、光学異方層（LC-2）を順次、長尺塗布（塗布長200m、塗布巾0.97m）して積層し、光学補償フィルム試料AAを作製した。各々の工程は、実施例3の工程と同様であり、長尺ロールを搬送させて連続的に処理され、ロール状に巻き取ることによって1つの層を設置した。この工程を順次積層することで表5の構成の光学補償フィルムを得た。

【0544】《光学補償フィルム試料BB～OOの作製》光学補償フィルム試料AAの作製において、表6に示すような構成を用いる以外は同様にして、光学補償フィルム試料BB～OOを各々、表6に示すように作製した。

30

【0545】光学補償フィルム試料の作製に当たって用いたプラズマ処理、有機酸基含有ポリマー層の塗設、溶出ブロック層1または2の作製、配向層1または2の塗設、液晶層1または2の塗設等については実施例3と同様に行い、前述のように長尺塗布して設置した。各々の試料の塗布長は200m、塗布巾は支持体巾1mに対して0.97mとして塗設を行い実施例3と同様の処理を行った。一方、配向層1および2のラビング処理の方向は、ラビングロールを用いて支持体の流延方向と一致させた回転によりフィルムを搬送させながら行った。

40

【0546】上記で得られた光学補償フィルムAA～OOの各々について、光学異方層の平均チルト角測定、光学異方層の配向側のチルト角測定は実施例3と同様に行った。また、視野角の評価は、実施例3と同様に行い、各々の試料の結果を表7に示す。但し、光学補償フィルム試料OOは光学異方層が存在しないときの結果である。得られた結果を表7に示す。

【0547】

【表6】

(50)

特開2002-236216

97

98

光学補償フィルム		AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM	NN	OO
光学異方層	液晶層2	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○
	液晶層1	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—
光配向層	配向層2	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○
	配向層1	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—	○	—
溶出ブロック層	2	○	—	—	—	—	—	○	—	—	—	○	—	—	○	—
	1	—	—	—	—	—	○	—	○	—	○	—	○	—	—	—
有機酸ポリマー層		—	○	○	○	○	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—
プラズマ処理		○	—	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	—	○	—
セルロースエステルフィルム支持体 No.		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	—	—	—	—

【0548】

* * 【表7】

光学補償フィルム	AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG	HH	II	JJ	KK	LL	MM	NN	OO
光学異方層の平均チルト角	50	27	30	27	30	27	27	30	30	30	30	30	30	30	—
視野角(上)	49	52	47	53	31	45	44	54	46	48	47	51	52	39	24
視野角(下)	68	71	66	73	49	64	65	74	68	72	69	72	73	50	47
視野角(左)	70	72	63	75	50	69	62	76	63	66	62	73	74	42	41
視野角(右)	70	72	63	75	50	69	62	76	63	66	62	73	74	42	41
	本発明	本発明	本発明	本発明	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	比較例	比較例

【0549】表7から、比較の試料と比べて、本発明の光学補償フィルム（光学異方体）は液晶ディスプレイの視野角特性を著しく改良できることが明らかである。

【0550】実施例9

実施例8に記載の光学補償フィルム（光学異方体）試料AAの作製において、プラズマ処理を行わないで、それ以外は同様にしてAA'を作製した。光学特性は全く同じであった。

【0551】実施例8のKKにおいて有機酸基含有ポリマー層を設置しないで、それ以外は同様にKK'を作製した。光学特性は全く同じであった。

【0552】これらの試料について、以下の密着性試験を行った。JIS K 5400に準拠した落盤目試験を行った。具体的には塗布面上に1mm間隔で縦、横に11本の切れ目をいれ、1mm角の落盤目を100個つくった。この上にセロハンテープを貼り付け、90度の角度で素早く剥がし、剥がれずに残った落盤目の数をmとしm/100として表した。

【0553】

- ：0 ≤ m < 30 密着性が高く優れている
 △：31 ≤ m < 50 若干剥離するが実用上問題がないレベル
 ×：51 ≤ m < 100 剥離が目立ち実用上問題がある※

寸法変化(%) = (劣化試験後の長さ / 劣化試験前の長さ - 1) × 100

光学補償フィルムHH

寸法変化 0.02%

上記の結果より、セルロースエステルフィルム支持体への可塑剤添加は寸法変化が軽減できることが判る。特に光学特性が重要な液晶表示装置に光学補償フィルムを用

※試料No. AA AA' KK KK'

密着性 ○ △ ○ △

上記の結果より、セルロースエステルフィルム支持体上にプラズマ処理を施すこと、あるいは有機酸基含有ポリマー層を設置することにより、本発明の光学補償フィルム（光学異方体）の密着性が著しく向上することが判る。

【0554】実施例8の他の試料においてもプラズマ処理あるいは有機酸基含有ポリマー層の設置の効果を同様に比較を行ったところ、密着性の向上が認められた。

【0555】実施例10

支持体12の製造において、エチルフタリルエチルグリコレート5質量部およびトリフェニルフォスフェイト3質量部を添加しない以外は支持体12と同様に製造方法4に従い支持体12'を作製した。これに、表5の光学補償フィルムHHと同様な層構成を有する光学補償フィルムHH'を作製した。光学補償フィルムHHとHH'を1m×50cmサイズに裁断し80℃、90%RH雰囲気下で50時間劣化試験を行った。

【0556】光学補償フィルムにおけるセルロースエステルフィルム支持体の面内の最大屈折率を与える方向の寸法変化を上記劣化処理前後で比較を行った。

【0557】

光学補償フィルムHH

—0.6%

いる場合は、寸法変化による光学特性の変化が小さいことが望ましいことは明らかである。

【0558】実施例8の他の試料でも同様に試料を作製

し評価したところ全ての試料において寸法変化が軽減できた。

【0559】実施例11

実施例8と同様に偏光板保護フィルムを作製した。このとき使用した保護フィルムは巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にテーバーテンション法で巻き取ったものであり、これを偏光板保護フィルムとした。

【0560】《偏光板の作製》厚さ120 μ mにポリビニルアルコールを実施例6と同様に処理を行い、長尺状の偏光板ロールを800m作製した。

【0561】実施例8で作製した各々の光学補償フィルムの80mのロールを実施例6と同様な方法で長尺状の偏光板ロールの一方に搬送しながら連続的に貼合した。このとき、偏光板の透過軸はロールの搬送方向に対してロールフィルム面内で直交していた。この偏光板ロールの透過軸に対して、貼合した光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体の面内最大屈折率を与える方向とは略平行になり、かつ光学異方層が偏光板保護フィルム側になるようにアクリル系接着剤を用いて連続的に長尺貼合した。

【0562】実施例8で作製したセルロースエステルフィルム支持体の紫外線吸収剤であるチヌビン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6質量部、チヌビン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌビン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）1質量部に変えて2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン（2質量部）を添加して同様光学補償フィルムを作製し上記偏光板と同様に貼合した。

【0563】また、実施例8で作製したセルロースエステルフィルム支持体の紫外線吸収剤であるチヌビン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6質量部、チヌビン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌビン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）1質量部を添加しない以外同様に光学補償フィルムを作製し上記偏光板と同様に貼合した。

【0564】これらの光学補償フィルムを貼合した偏光板を断裁し、光学補償フィルムを貼合した側からフィルム面の法線方向よりキセノンロングライフウェザーメーターで照度7万ルクス、40℃で500時間強制劣化を行った。これらの光学補償フィルムを貼合した偏光板を実施例8と同様の構成になるように液晶ディスプレイに設置した。劣化試験前は全ての試料で液晶ディスプレイの白表示、および黒表示であった。

【0565】光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体に2-〔5-クロロ（2H）-ベンゾトリアゾール-2-イル〕-4-メチル-6-（tert-ブチル）フェノールと2-〔2H-ベンゾトリアゾール-2-イル〕-4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール

ールを含む試料、および2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノンを含む試料は、劣化試験後も白黒表示に変化は認められなかった。また実施例8と同様な視野角特性を示した。しかしながら、光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体に紫外線吸収剤を含まない試料は、劣化試験により白黒表示がやや劣化し、特に黒表示時に光が若干漏れるためにコントラストの低下が認められた。

【0566】このことより、光学補償フィルムのセルロースエステルフィルム支持体に紫外線吸収剤を含むことは耐久性を向上する点でより好ましいことが判明した。

【0567】実施例12

実施例11で作製した偏光板に偏光板保護フィルムを貼合した偏光板ロールにおいて、液晶セル側となる偏光板保護フィルムを実施例8で作製した光学補償フィルムDD、LL、MMにかえて偏光板を実施例11と同様に作製した。すなわち光学補償フィルムDD、LL、MMをそれぞれ2モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液に60℃で2分間浸漬し水洗を行った後、100℃で10分間乾燥し、次いで、光学補償フィルムの光学異方層を有する側が偏光子側になるようにアクリル系接着剤を用いて、偏光子の透過軸が光学補償フィルムの支持体の最大屈折率を与える方向と一致するようにして、貼合し、それぞれ偏光板とした。

【0568】これらの光学補償フィルムDD、LL、MMを用いて作製した偏光板を用いて実施例8と同様に、NEC製LA-1529HMのTFT-TN液晶パネルの偏光板を剥がした後、これに代えて上記光学補償フィルムDD、LL、MMを用いて作製した偏光板を光学補償フィルムと液晶セルのラビング方向をあわせて組み込んだ。実施例8および実施例11と同様に液晶ディスプレイの白色/黒色表示時のコントラスト比、上下左右の視野角について評価したところ本発明の効果が確認された。

【0569】実施例13

耐熱性ポリイミドフィルム上にサンエバー5291（日産化学社製）を乾燥膜厚が0.1 μ mとなるように塗布した。これを110℃で3時間乾燥させた後、ラビング処理を行い、配向膜を得た。ついで、実施例3における配向層1および液晶層1を同様な処理によって設置した。

【0570】次いで、紫外線硬化型の接着剤をこの液晶層上に塗布した後、本発明の支持体1のx方向に対して液晶層1の最大屈折率方向をポリイミドフィルム面に投影した方向が直交した方向にラミネートし、高圧水銀灯の光を照射して接着剤を硬化させた後、ポリイミドフィルムを剥がして除去して、光学補償フィルムPを作製した。この時、液晶層は接着剤を介して本発明の支持体上に形成されている。接着剤は光学的には等方性であった。

(52)

特開2002-236216

101

【0571】実施例3と同様に図6の構成で本発明の光学補償フィルムPを設置した。光学異方層の平均傾斜角は実施例3と同様な方法で測定したところ、光学補償フィルムAと同じであった。ただし、光学異方層中の液晶性化合物の傾斜角度は、図6の光学異方層に対して逆の構成となる。これは、上記の方法によってラミネートしたためである。従って図6の4aは、光学異方層中の配向層側に傾斜角が高く、厚さ方向に対して傾斜角が減少する構成であるが、光学補償フィルムPはこれとは逆に配向層側の傾斜角が低く、厚さ方向に対して増加する。

【0572】光学補償フィルムPを実施例3と同様に評価を行ったところ、光学補償フィルムAと同様な効果が認められた。

【0573】これにより、配向層の材料や液晶材料の変更によって、光学補償フィルムPの構成を実施例3のように直接本発明の支持体に塗設して得ることも本発明を包含することを示しており、塗設方法は本発明の実施例に限定されない。

【0574】実施例14

（製造方法7）前述のセルロース樹脂11を100質量部、エチルフタリルエチルグリコレート5質量部、トリフェニルフォスフェイト3質量部、塩化メチレン290質量部、エタノール60質量部を密閉容器に入れ、混合物をゆっくり攪拌しながら徐々に昇温し、60分かけて45℃まで上げ溶解した。容器内を1.2気圧に調整した。このドープを安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 244を使用して濾過した後、24時間静置しドープ中の泡を除いた。

【0575】また、これとは別に、上記セルロース樹脂11の質量部、チヌビン326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6質量部、チヌビン109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4質量部、チヌビン171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）及びAEROSIL R972V（日本アエロジル（株）製）をそれぞれ1質量部を塩化メチレン94質量部とエタノール8質量部を混合し攪拌溶解し、紫外線吸収剤溶液を調製した。上記ドープ100質量部に対して前記紫外線吸収剤溶液を2質量部の割合で加え、スタックミキサーにより十分混合した後、ダイからステンレスベルト上にドープ温度30℃で流延した。ステンレスベルトの裏面から25℃の温度の温水を接触させて温度制御されたステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて15秒間保持した後、ステンレスベルトから剥離した。剥離時のウェブ中の残留溶媒量は100質量%であった。

【0576】次いで同時二軸延伸テンターを用いて剥離したウェブの両端をクリップで掴み、クリップ間隔を巾方向と流延方向（長さ方向）に同時に変化させることで、120℃で巾方向に1.1倍、流延方向（長さ方

102

向）に1.1倍延伸した。更にローラー搬送しながら130℃で10分間乾燥させ、セルロースエステルフィルムを得た。これをコア径200mmのガラス繊維強化樹脂製のコアに巾1m、長さ1000mのフィルムロール状にテーパテンション法で巻き取った。この際、フィルム端部に温度250℃のエンボスリングを押し当て、厚みだし加工を施して、フィルム同士の密着を防止して、支持体23を作製した。このときの光学特性は $R_s = 4\text{nm}$ 、 $R_e = 95\text{nm}$ であった。

【0577】この支持体12のロールフィルムを長さ15mかつ140℃熱処理ゾーン内で、テンター延伸法により巾手方向に1.2倍延伸し、かつ搬送方向に1.02倍延伸した。このときの搬送速度は1m/秒である。熱処理ゾーンより外に搬送されたフィルムを80℃で5分間処理した後、室温で放冷しながらフィルムを巻き取り、支持体12'を作製した。

【0578】この時の光学特性は、 R_s が65nm、 $R_e = 70.1\text{nm}$ 、膜厚95nmであった。また、x方向は、上記延伸した巾手方向に一致した。

【0579】この支持体12'上に実施例3の光学補償フィルムAと同様に光学補償フィルムQを作製したところ、実施例3の比較に対して、本発明の効果が認められた。

【0580】実施例15

（製造方法8）製造方法7の支持体23と同様に支持体24を作製した。

【0581】この支持体24のロールフィルムにおいて、メチレンクロライド浴（1.5m×0.5m×1.5m）を設置して、ステンレスロール（φ=100mm、長さ1.3m）に支持体24のロールフィルムを巻き付け、メチレンクロライドがディップ塗布されるようにステンレスロールを移動させた。ディップ塗布されたロールフィルムは乾燥しながら実施例12と同様に熱処理ゾーンに搬送する。熱処理ゾーン入り口におけるロールフィルムのメチレンクロライド溶媒量は、ロールフィルムの乾燥質量に対して70質量%であった。50℃熱処理ゾーン内で、テンター延伸法により巾手方向に1.35倍延伸し、かつ搬送方向に1.02倍延伸した。このときの搬送速度は1m/秒である。熱処理ゾーンより外に搬送されたフィルムを80℃で5分間処理した後、室温で放冷しながらフィルムを巻き取り、支持体24'を作製した。

【0582】この時の光学特性は、 R_s が61nm、 $R_e = 68.5\text{nm}$ 、膜厚98nmであった。また、x方向は、上記延伸した巾手方向に一致した。

【0583】この支持体24'上に実施例3の光学補償フィルムAと同様に光学補償フィルムRを作製したところ、実施例3の比較に対して、本発明に記載の効果が認められた。

【0584】

(53)

特開 2002-236216

103

104

【発明の効果】本発明により、TN-TFTなどのTN型LCDの視野角特性、すなわち、斜め方向から見た場合の画面のコントラスト、着色、明暗の反転現象を簡便に改善できる光学補償フィルムの提供であり、更に、前記光学補償フィルムを用いて、簡単な構成で著しく視野角が改善される偏光板及び液晶表示装置を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において、大気圧プラズマ放電処理に適用出来る電極に印加する電圧のパルス波形を示すものである。

【図2】本発明の光学補償フィルムが用いられる配置形態の一例である。

【図3】本発明の光学補償フィルムが用いられる配置形態の一例である。

【図4】(a)、(b)共に、液晶パネルに組み込まれた本発明の光学補償フィルムの断面図である。

【図5】(a)、(b)共に、液晶パネルに組み込まれた本発明の光学補償フィルムの断面図である。

【図6】本発明の光学補償フィルムが配置された液晶表示装置の一例を示す概念図。

【図7】本発明の光学補償フィルムが配置された液晶表示装置の一例を示す概念図。

【図8】本発明の光学補償フィルムが配置された液晶表示装置の一例を示す概念図。

【図9】連続大気圧プラズマ放電処理装置。

【符号の説明】

1 偏光板

2 偏光板の透過軸

* 3 光学補償フィルム

4 セルロースエステルフィルム支持体の屈折率が最大
の方向

5 光学補償フィルムのラビング軸

6 液晶セル

21、21' 偏光子

22、22' 偏光子の透過軸

23、23' 光学異方層

24、24' 液晶性化合物の配向方向

24a、24b、24c、24d、24e、24f 液晶性化合物のチルト方向の概念図

25、25' 透明支持体

26、26' 透明支持体の面内における最大屈折率方向

27 液晶セル

28 液晶セルの上部基板のラビング(チルト)方向

28' 液晶セルの下部基板のラビング(チルト)方向

29、29' 光学補償フィルム

30 透明樹脂基板

31 前室

32 反応室

33、34 電極

35 電源

36 アース

37 ニップロール

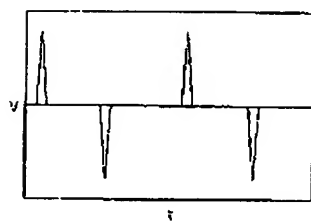
38 処理ガスの導入口

39 処理ガスの排出口

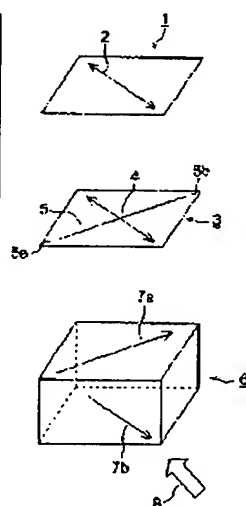
40、41、42 搬送ロール

* L 電極間隔

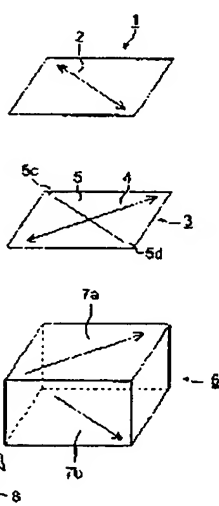
【図1】



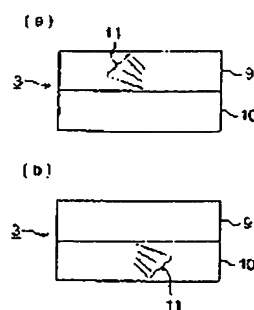
【図2】



【図3】



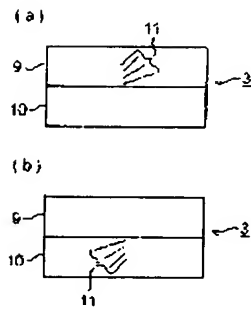
【図4】



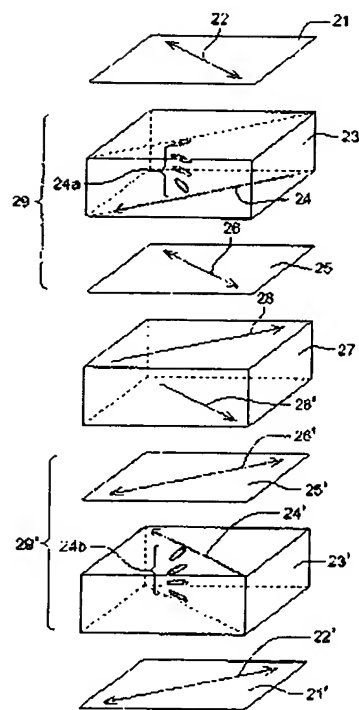
(54)

特開2002-236216

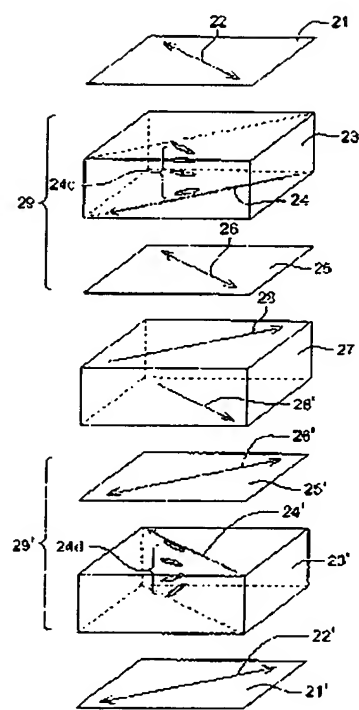
【図5】



【図6】



【図7】



【図9】

